This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

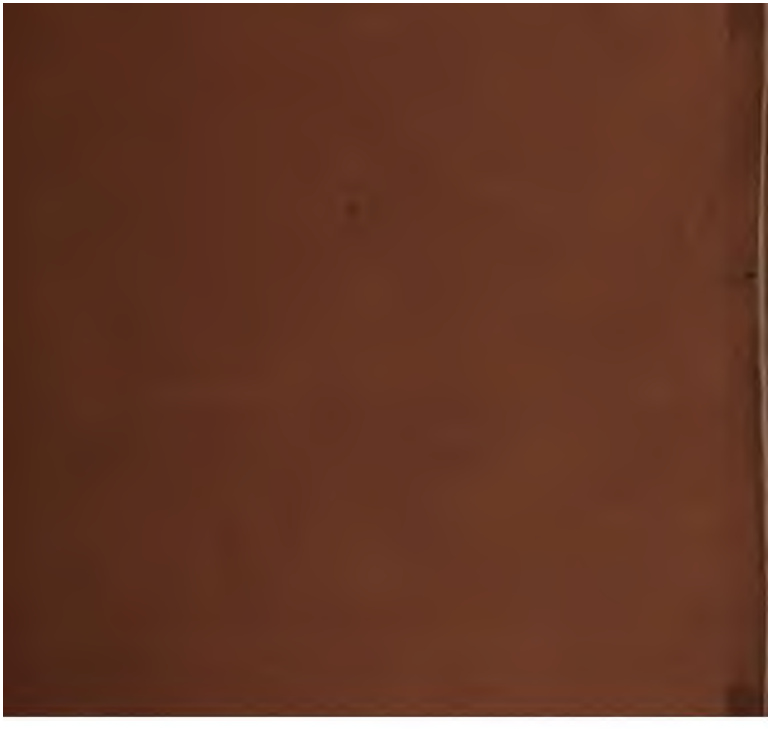
En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

600041258Q

G.21. E. 7.

E. BIBL. RADCL.

17352 e 229



MANUEL

DE

CHIMIE MÉDICALE

ET PHARMACEUTIQUE

TYPOGRAPHIE FIRMIN DIDOT. — MESNIL (EURE).

MANUEL

DE

CHIMIE MÉDICALE

ET PHARMACEUTIQUE

PAR

ALFRED RICHE

Répétiteur à l'École impériale Polytechnique
Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris
Essayeur des monnaies de France
Chevalier de la Légion d'honneur

AVEC DE NOMBREUSES FIGURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE

PARIS

GERMER-BAILLIÈRE, LIBRAIRE-ÉDITEUR

17, RUE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

1870

TYPOGRAPHIE FIRMIN DIDOT. — MESNIL (EURE).

MANUEL

DE

CHIMIE MÉDICALE

ET PHARMACEUTIQUE

PAR

ALFRED RICHE

Répétiteur à l'École impériale Polytechnique
Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris
Essayeur des monnaies de France
Chevalier de la Légion d'honneur

AVEC DE NOMBREUSES FIGURES INTERCALÉES DANS LE TEXTE

PARIS

GERMER-BAILLIÈRE, LIBRAIRE-ÉDITEUR

17, RUE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE

1870

PRÉFACE.

Quel que soit le but qu'on se propose en faisant l'étude de la chimie, que l'on se destine à la médecine, à la pharmacie, à l'agriculture, à l'industrie, ou à la science pure, il est un fonds commun que chacun doit connaître et qui constitue la chimie générale.

Outre ces points fondamentaux, le médecin et le pharmacien trouveront dans ce traité des renseignements sommaires, mais suffisants, j'espère, sur les questions qui intéressent l'art de guérir. Ainsi, après avoir décrit la préparation et les propriétés physiques et chimiques de l'acide sulfurique, de l'iodure de potassium et de l'acide cyanhydrique, j'indique les procédés par lesquels on constate la pureté ou le degré d'altération de ces corps, leur action sur l'économie, la manière de combattre leurs effets sur l'organisme, et les méthodes qui servent à reconnaître leur présence dans les cas d'empoisonnement. J'ai consacré 150 pages à la chimie biologique, qui n'est qu'effleurée dans la plupart des ouvrages, et j'appelle d'une façon toute spéciale l'attention des personnes, éloignées des laboratoires de chimie, sur les pages où il est question des essais du lait, du sang, de l'urine, des calculs. J'ai choisi, autant que possible, un procédé simple dans sa manipulation, et je l'ai décrit minutieusement afin que le pharmacien et le médecin pussent l'appliquer dans leur officine ou dans leur cabinet, et arriver, sans trop de difficultés, à suivre chaque jour la marche de la maladie et l'effet des médicaments.

J'ai fait usage de la notation en équivalents qui possède un immense avantage. Elle est indépendante de toute

hypothèse, elle ne préjuge rien sur la constitution des corps, et dans l'état actuel de la science c'est, à mon sens, le parti le plus sage. Cependant, comme la notation atomique ou moléculaire est enseignée à la Faculté de médecine, j'ai résumé cette théorie (1), et j'ai donné dans le titre de chaque corps important la formule moléculaire à côté de la formule en équivalents : par conséquent, les étudiants pourront apprendre l'un et l'autre système.

Des imperfections, des fautes même, se seront glissées dans cet ouvrage; j'espère que le lecteur n'en trouvera pas de graves, et qu'il voudra bien les excuser.

Ce traité est pour la chimie minérale la reproduction de mon cours à l'École de Pharmacie. J'ai, dans la partie toxicologique, beaucoup emprunté à mon collègue et ami M. Bouis, et à MM. Tardieu et Roussin. Le cours de M. Berthelot à l'École de Pharmacie m'a servi de guide pour la chimie organique, et j'y ai puisé notamment une classification qui m'a paru aussi simple que rationnelle, et que le nom de son auteur me dispense de louer davantage.

A. Richb.

(1) Pages 25, 55 et suivantes, 258, 264, 419.

TABLE DES ÉQUIVALENTS.

MÉTALLOIDES.

Hydrogène.....	H.....	1,00

1re *famille.*

Fluor.....	Fl.....	19,00
Chlore.....	Cl.....	35,46
Brome.....	Br.....	79,95
Iode.....	I.....	126,85

2e *famille.*

Oxygène.....	O.....	8,00
Soufre.....	S.....	16,00
Sélénium.....	Se.....	39,75
Tellure.....	Te.....	64,50

3e *famille.*

Azote.....	Az.....	14,00
Phosphore.....	Ph.....	31,00
Arsenic.....	As.....	75,00
Antimoine.....	Sb.....	122,00

4e *famille.*

Carbone.....	C.....	6,00
Bore.....	Bo.....	10,89
Silicium.....	Si.....	14,00

MÉTAUX.

1re *classe.*

Potassium.....	K.....	39,14
Sodium.....	Na.....	23,00
Lithium.....	Li.....	7,02
Rubidium.....	Rb.....	85,00
Cæsium.....	Cs.....	124,00
Thallium.....	»	»
Barium.....	Ba.....	68,50

Strontium	Sr	43,75
Calcium	Ca	20,00

2e *classe.*

Magnésium	Mg	12,00
Manganèse	Mn	27,50
Aluminium	Al	13,75
Glucinium	Gl	6,96
Zirconium	Zr	33,58
Yttrium	Y	32,18
Thorium	Th	59,50
Cérium	Ce	47,25
Lanthane	La	48,00
Didyme	Di	»
Erbium	Er	»
Therbium	Th	»
Indium		

3e *classe.*

Fer	Fe	28,00
Nickel	Ni	29,50
Cobalt	Co	29,50
Chrome	Cr	26,28
Zinc	Zn	32,75
Cadmium	Cd	56,00
Vanadium	Va	68,46
Uranium	U	60,00

4e *classe.*

Tungstène	Tu	92,00
Molybdène	Mo	48,00
Osmium	Os	99,50
Niobium	Nio	»
Pelopium	Pe	»
Tantale	Ta	92,29
Titane	Ti	25,10
Étain	Sn	59,00

5e *classe.*

Cuivre	Cu	31,75
Plomb	Pb	103,50
Bismuth	Bi	210,00

6e classe.

Mercure.....	Hg.....	100,00
Argent.....	Ag.....	107,93
Or.....	Au.....	98,20
Platine.....	Pt.....	98,50
Palladium.....	Pd.....	53,25
Iridium.....	Ir.....	98,50
Rhodium.....	Rh.....	52,16
Ruthénium.....	Ru.....	52,16

RAPPORT DES DEGRÉS DU PÈSE-ACIDE
AVEC LA DENSITÉ DES LIQUIDES.

DEGRÉS de BAUMÉ.	DENSITÉ.	DEGRÉS de BAUMÉ.	DENSITÉ.	DEGRÉS de BAUMÉ.	DENSITÉ.
0	1000	25	1210	51	1549
1	1007	26	1221	52	1566
2	1014	27	1231	53	1583
3	1022	28	1242	54	1601
4	1029	29	1252	55	1618
5	1036	30	1261	56	1637
6	1044	31	1275	57	1656
7	1052	32	1286	58	1676
8	1060	33	1298	59	1695
9	1067	34	1309	60	1715
10	1075	35	1321	61	1736
11	1083	36	1334	62	1758
12	1091	37	1346	63	1779
13	1100	38	1359	64	1801
14	1108	39	1372	65	1823
15	1116	40	1384	66	1847
16	1125	41	1398	67	1872
17	1134	42	1412	68	1897
18	1143	43	1426	69	1921
19	1152	44	1440	70	1946
20	1161	45	1454	71	1974
21	1171	46	1470	72	2000
22	1180	47	1485	73	2031
23	1190	48	1501	74	2059
24	1199	49	1516	75	2087
		50	1532	76	2116

DEGRÉ DE L'ALCOOL.

Correspondance des degrés centésimaux et des degrés de Cartier avec les densités.

DEGRÉS CENTÉSIMAUX.	DEGRÉS DE CARTIER.	DENSITÉS CORRESPONDANTES.	DEGRÉS CENTÉSIMAUX.	DEGRÉS DE CARTIER.	DENSITÉS CORRESPONDANTES.	DEGRÉS CENTÉSIMAUX.	DEGRÉS DE CARTIER.	DENSITÉS CORRESPONDANTES.
0	10,0	1,000	34	15,4	0,961	68	25,4	0,896
1	10,2	0,998	35	15,6	0,959	69	25,8	0,893
2	10,4	0,997	36	15,8	0,958	70	26,3	0,891
3	10,6	0,996	37	16,0	0,957	71	26,7	0,888
4	10,8	0,994	38	16,2	0,955	72	27,1	0,886
5	11,0	0,993	39	16,4	0,954	73	27,5	0,883
6	11,2	0,991	40	16,7	0,952	74	28,0	0,880
7	11,3	0,990	41	16,9	0,951	75	28,4	0,878
8	11,5	0,989	42	17,1	0,949	76	28,9	0,875
9	11,7	0,988	43	17,4	0,947	77	29,3	0,873
10	11,8	0,987	44	17,6	0,946	78	29,8	0,870
11	12,0	0,985	45	17,9	0,944	79	30,3	0,867
12	12,1	0,984	46	18,1	0,942	80	30,8	0,864
13	12,3	0,983	47	18,4	0,940	81	31,3	0,862
14	12,4	0,982	48	18,7	0,938	82	31,8	0,859
15	12,6	0,981	49	19,0	0,937	83	32,3	0,856
16	12,7	0,980	50	19,2	0,935	84	32,8	0,853
17	12,8	0,979	51	19,5	0,933	85	33,3	0,850
18	13,0	0,978	52	19,8	0,931	86	33,8	0,847
19	13,1	0,977	53	20,1	0,929	87	34,4	0,844
20	13,2	0,976	54	20,5	0,927	88	35,0	0,841
21	13,4	0,975	55	20,8	0,925	89	35,6	0,838
22	13,5	0,974	56	21,1	0,923	90	36,2	0,835
23	13,7	0,973	57	21,4	0,921	91	36,9	0,831
24	13,8	0,972	58	21,8	0,918	92	37,5	0,828
25	14,0	0,971	59	22,1	0,916	93	38,2	0,824
26	14,1	0,970	60	22,5	0,914	94	38,9	0,820
27	14,3	0,969	61	22,8	0,912	95	39,7	0,817
28	14,4	0,968	62	23,2	0,910	96	40,5	0,813
29	14,6	0,967	63	23,5	0,907	97	41,3	0,809
30	14,7	0,966	64	23,9	0,905	98	42,2	0,804
31	14,9	0,964	65	24,3	0,903	99	43,2	0,799
32	15,0	0,963	66	24,7	0,900	100	44,2	0,795
33	15,2	0,962	67	*25,0*	*0,898*			

CORRECTIONS POUR LE DEGRÉ ALCOOMÉTRIQUE.

Table de correction pour les degrés centésimaux de l'alcool mesuré à des températures supérieures ou inférieures à 15 degrés.

TEMPÉRATURE OBSERVÉE.	DEGRÉS ALCOOMÉTRIQUES CORRESPONDANT AUX TEMPÉRATURES OBSERVÉES.								
	45°	50°	55°	60°	80°	85°	90°	95°	100°
0	50,7	55,4	60,2	65,0	84,3	88,9	93,6	98,0	0
1	50,3	55,1	59,9	64,7	84,0	88,7	93,3	97,8	0
2	49,9	54,7	59,5	64,4	83,7	88,5	93,1	97,6	0
3	49,6	54,3	59,2	64,1	83,5	88,2	92,9	97,4	0
4	49,2	54,0	58,9	63,7	83,2	87,9	92,7	97,2	0
5	48,8	53,6	58,5	63,4	82,9	87,7	92,4	97,0	0
6	48,4	53,3	58,1	63,0	82,6	87,4	92,2	96,8	0
7	48,1	52,9	57,8	62,7	82,3	87,2	91,9	96,6	0
8	47,7	52,6	57,5	62,4	82,0	86,9	91,7	96,4	0
9	47,3	52,2	57,1	62,0	81,7	86,6	91,5	96,2	0
10	46,9	51,8	56,8	61,7	81,5	86,4	91,2	96,0	0
11	46,6	51,5	56,4	61,4	81,2	86,1	91,0	95,8	0
12	46,2	51,1	56,0	61,0	80,9	85,8	90,7	95,6	0
13	45,8	50,8	55,7	60,7	80,6	85,5	90,5	95,4	0
14	45,4	50,4	55,3	60,3	80,3	85,3	90,2	95,2	0
15	45,0	50,0	55,0	60,0	80,0	85,0	90,0	95,0	100,0
16	44,6	49,6	54,6	59,6	79,7	84,7	89,7	94,8	99,8
17	44,2	49,3	54,3	59,3	79,4	84,4	89,5	94,6	99,7
18	43,8	48,9	53,9	58,9	79,1	84,1	89,2	94,3	99,5
19	43,5	48,5	53,6	58,6	78,8	83,9	88,9	94,1	99,3
20	43,1	48,2	53,2	58,2	78,5	83,6	88,7	93,9	99,1
21	42,7	47,8	52,9	57,9	78,2	83,3	88,4	93,7	99,0
22	42,3	47,4	52,5	57,5	77,9	83,0	88,2	93,4	98,8
23	41,9	47,0	52,1	57,1	77,6	82,7	87,9	93,2	98,6
24	41,5	46,6	51,8	56,8	77,3	82,4	87,6	93,0	98,4
25	41,1	46,3	51,4	56,5	77,0	82,1	87,4	92,7	98,2
26	40,7	45,9	51,0	56,1	76,7	81,8	87,1	92,5	98,1
27	40,3	45,5	50,7	55,8	76,3	81,5	86,8	92,2	97,9
28	39,9	45,1	50,3	55,4	76,0	81,2	86,5	92,0	97,7
29	39,5	44,7	49,9	55,0	75,7	80,9	86,2	91,7	97,5
30	39,1	44,3	49,6	54,7	75,4	80,6	86,0	91,5	97,3

TRAITÉ

DE CHIMIE.

GÉNÉRALITÉS.

1. But de la chimie. — L'étude de la matière, c'est-à-dire de tout ce qui frappe nos sens, peut être faite à deux points de vue fort différents : ou bien on se propose de connaître les caractères extérieurs des corps, leur structure, leurs fonctions, l'état auquel ils se rencontrent dans la nature, et alors on fait de l'histoire *naturelle* proprement dite, de la minéralogie, de la botanique, de la zoologie, suivant l'objet envisagé ; ou bien on cherche à se rendre compte des propriétés générales de la matière, et de la nature intime des corps, et alors on fait de la physique ou de la chimie, deux sciences intimement liées, et désignées sous le nom de sciences *physiques*. La première a pour but d'arriver à la connaissance des caractères généraux de la matière, la seconde cherche à nous éclairer sur la constitution et sur les propriétés des divers corps de la nature, et à en produire de nouveaux à leur aide.

Le chimiste, pour atteindre la solution de ces problèmes, fait agir sur les substances soumises à son étude la chaleur, l'électricité, la lumière, etc., et les divers corps.

2. Phénomènes physiques et chimiques. — Ces actions donnent naissance à deux ordres de phénomènes. Il en est qui n'amènent que des modifications passagères dans l'état du corps : on les désigne sous le nom de *phénomènes* ou de *propriétés physiques*.

qui détermine les combinaisons, et qu'elle nous est connue. Nous emploierons le moins possible ce mot afin de ne pas encourager cette erreur, et, quand nous nous en servirons, il doit bien être convenu qu'il représente simplement la propriété que possède tel corps de se combiner à tel autre dans une circonstance déterminée.

4. **Corps simples et composés.** — Quelque effort que l'on ait tenté, on n'a pas réussi à retirer du mercure et de l'oxygène autre chose que ces substances. On exprime ce fait en disant que le mercure et l'oxygène sont des éléments, des corps simples ou indécomposables.

Le nombre des éléments aujourd'hui connus est de 63, mais il est variable, car on peut en trouver de nouveaux : témoin le rubidium, le cæsium, le thallium, l'indium, isolés dans ces années dernières à la suite de la découverte d'une nouvelle méthode d'analyse, l'analyse spectrale. D'autre part, ce nombre est susceptible de décroître; car tel corps, réputé simple aujourd'hui, est peut-être un composé que l'on ne sait pas réduire en ses éléments. Le nombre des corps simples est donc relatif à l'état de nos connaissances.

Il est manifeste que le mercure et l'oxygène n'ont pas le même aspect. L'un est terne, l'autre est brillant; l'oxygène est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, le mercure est bon conducteur. Le mercure et les corps simples qui lui ressemblent portent le nom de *métaux*, tandis que l'oxygène et ceux qui ont le même aspect que lui sont appelés corps non métalliques ou *métalloïdes*. On connaît aujourd'hui 16 métalloïdes et 49 métaux, mais il ne faut pas oublier qu'il y a dans la nature une continuité remarquable, qu'elle ne procède jamais par saccades; il est des métalloïdes qui participent à demi des propriétés des métaux, l'antimoine, le tellure, par exemple.

5. **Moyens dont le chimiste fait usage.** — Le but de la chimie est, avons-nous dit, la détermination de la nature des corps. Pour l'atteindre le chimiste étudie surtout les phénomènes chimiques. Néanmoins on commence d'ordinaire l'étude d'un corps par l'examen de ses propriétés physiques. Parmi ces propriétés physiques il y en a trois qui rendent de très-grands services : ce sont le point de fusion, le point d'ébullition et la cristallisation. Ainsi, l'eau est un corps qui fond à 0°, qui bout à 100° sous la pression de 76 centimètres, et qui cristallise en lames hexaédriques; or ces trois caractères suffi*sent pour caractériser* l'eau.

Nous renvoyons aux traités de physique pour la détermination du point de fusion et du point d'ébullition. Nous allons seulement donner une idée de la cristallisation; mais il est nécessaire de faire connaître auparavant ce que l'on entend par cohésion.

6. **Cohésion.** — Les divers corps se rencontrent à trois états bien différents; ils sont solides, liquides, ou gazeux. Les solides, — chacun le sait, — offrent une résistance variable, mais toujours assez forte, à la séparation; les liquides se coupent, se partagent sans effort; les particules des gaz sont dans un état de répulsion continuel. La forme et le volume des corps solides sont constants, ils ne se modifient pas sans une action mécanique ou une variation de température. Le volume d'un liquide est constant, mais sa forme varie avec celle du vase dans lequel il est renfermé. Le volume et la forme des gaz sont extrêmement variables; ils occupent toute la capacité des vases où ils sont contenus. On exprime ces différences en disant que la cohésion des corps est très-variable, qu'elle est forte dans les solides, faible dans les liquides et nulle dans les gaz.

La chaleur produit des modifications profondes dans la cohésion des corps, c'est-à-dire dans leur état physique.

En règle générale, quand on chauffe un corps solide il se dilate, puis il se fond. Élève-t-on davantage la température, il prend l'état gazeux. Mais il arrive, par exception, que certains corps solides sont décomposés par la chaleur avant d'être devenus gazeux ou liquides.

Inversement, un gaz se liquéfie, puis se solidifie quand on le soumet à un abaissement de température gradué et suffisant.

La transformation si fréquente autour de nous de la glace en eau liquide et en vapeur d'eau sous l'influence de la chaleur, et le changement inverse opéré par le froid, sont des preuves de la vérité de l'énoncé précédent.

Certains gaz exigent une réfrigération considérable pour être amenés à l'état liquide et à l'état solide; il en est même quelques-uns que l'on n'a pas encore réussi à liquéfier et à solidifier: mais ces exceptions disparaîtront quand on aura des moyens de production de froid suffisamment énergiques.

7. **Cristallisation.** — Quand un corps solide est amené à l'état liquide ou à l'état gazeux, et qu'on supprime la cause de ce changement d'état, la substance reprend l'état solide. Si ce retour se fait avec rapidité, *le corps paraît* être pulvérulent et on dit qu'*il est amorphe. Quand, au contraire*, la solidification s'o-

père avec lenteur, la substance affecte des formes géométriques d'une grande régularité : le corps est dit alors *cristallisé*, ou en *cristaux*, et cette propriété se nomme la *cristallisation*.

La cristallisation se réalise par les moyens suivants :

1° *Fusion*. Le soufre et les métaux cristallisent facilement par l'emploi de ce procédé. On chauffe le corps dans un creuset ou dans une terrine en terre, et quand il est fondu on le laisse refroidir jusqu'à ce qu'il se soit formé à la surface un dépôt solide de 2 ou 3 millimètres. — Le soufre n'exige qu'une température peu élevée. On perce cette croûte avec une tige en fer, et l'on fait écouler le liquide intérieur en inclinant le vase. On détache alors la croûte et on aperçoit sur les parois du vase une géode de cristaux.

2° *Sublimation*. L'iode, l'arsenic, et les autres substances qui se réduisent en vapeurs à une température voisine de leur point de fusion, sont chauffées au point où elles prennent l'état gazeux. Pour l'iode et l'arsenic on fait l'opération dans des cornues en terre. On chauffe seulement le fond du vase; la matière se sublime dans le col, et, si l'opération est conduite lentement, on obtient de beaux cristaux. Avec l'iode on pourrait opérer dans un ballon ou dans une cornue en verre, à laquelle on adapte un récipient en verre afin de ne perdre aucune vapeur.

3° *Dissolution*. Certains liquides ont la propriété d'absorber les corps solides dans leur intérieur, et de les déposer de nouveau quand on chasse le liquide en le faisant bouillir ou en le laissant évaporer : on dit alors que ces solides sont entrés en dissolution. Ce procédé s'applique très-aisément avec l'eau au sel ordinaire, au nitre et aux composés analogues qu'on appelle les *sels*. Comme ils sont généralement plus solubles à chaud qu'à froid, on les dissout dans de l'eau chaude, on filtre si le liquide est trouble, et on le recueille dans un vase où on le laisse refroidir lentement. Quelquefois on a employé trop d'eau et alors la cristallisation n'a pas lieu; dans ce cas on peut évaporer une partie de l'eau en la chauffant, ou en l'abandonnant à l'évaporation spontanée.

L'eau est le dissolvant le plus général; mais l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, sont fréquemment employés pour la dissolution des substances organiques.

Lorsque l'on veut obtenir de beaux cristaux isolés, on détache quelques-uns de ces cristaux, et on les place sur le fond d'un vase contenant le liquide duquel ils se sont déposés en ayant *soin de tenir* ce vase dans une pièce non exposée à de grandes

variations de température. Seulement, et c'est l'inconvénient de cette méthode, il faut avoir soin de retourner le cristal chaque jour par exemple, ou du moins à des intervalles réguliers, afin que chaque face se développe également.

On peut mieux encore choisir quelques cristaux bien nets et les suspendre dans l'eau mère au moyen d'un fil.

La cristallisation est fréquemment employée pour séparer un corps de petites quantités d'un autre corps soluble dans le même liquide. Le premier se dépose seul par le refroidissement de la liqueur, parce que le second, étant en quantités moindres, trouve assez d'eau pour rester en dissolution. On l'utilise encore pour séparer deux substances inégalement solubles. La moins soluble cristallise la première, et l'autre reste dissoute dans les dernières eaux.

8. **Formes cristallines. Loi de symétrie.** — Un corps placé dans des conditions identiques cristallise toujours sous la même forme. Ce corps placé dans des conditions différentes peut cristalliser sous des formes diverses, mais, en général, on peut passer de l'une aux autres en appliquant la règle suivante, due à Haüy le créateur de la cristallographie, nommée la loi de symétrie. On peut l'énoncer ainsi : lorsqu'une modification a lieu sur une des parties d'un cristal, cette modification se produit sur toutes les parties identiques de ce cristal.

Système cubique ou régulier. — Supposons un corps cristallisé en cubes, le sel ordinaire par exemple. Comme dans le cube tous les angles solides sont identiques, si un de ces angles est remplacé par une face, — est *tronqué*, — les 7 autres angles solides seront remplacés par une face identique, porteront une *troncature* identique; et de plus cette facette sera également inclinée sur les trois faces du cube parce que ces trois faces sont identiques. Si l'on suppose ces facettes prolongées jusqu'à leur rencontre mutuelle, on obtiendra un octaèdre parfaitement régulier, c'est-à-dire un solide à 8 triangles équilatéraux.

Fig. 2.

L'octaèdre régulier est une forme simple dérivée du cube.

Or, si l'on imagine trois lignes partant du centre de chaque face du cube pour aller au centre du carré *opposé* (*fig.* 2), ces trois lignes se *couperont* au centre du cristal, et

Fig. 3.

seront égales et perpendiculaires entre elles.

Conduisez de même par la pensée trois lignes partant du sommet de chaque angle solide de l'octaèdre et terminées au sommet opposé ; ces trois lignes se couperont encore au centre du cristal (*fig.* 3) et seront pareillement égales et perpendiculaires entre elles.

Toutes les formes qui dérivent du cube ou de l'octaèdre régulier par des modifications symétriques sont caractérisées par 3 lignes imaginaires, perpendiculaires et égales, partant de points identiques du cristal et passant à son centre : on appelle ces lignes imaginaires des *axes*. On dit alors que toutes ces formes appartiennent à un même système cristallin, et leur ensemble constitue le système cubique, ou système régulier.

Fig. 4.

Système tétragonal. — Représentons-nous un prisme à base carrée (*fig.* 4), c'est-à-dire un cube dans lequel la hauteur n'a pas la même dimension que la base (*fig.* 5). On n'arrivera jamais à cette forme par des modifications symétriques sur le cube ou sur les autres formes du système précédent ; dès lors nous sommes conduits à la ranger dans un autre système. Or, si nous joignons par la pensée les centres des faces opposées par des lignes, comme nous l'avons fait pour le cube, nous voyons :

Fig. 5.

1° Que ces trois lignes sont perpendiculaires comme dans le cube ;

2° Que deux d'entre elles, celles qui réunissent les faces latérales, sont égales ; mais, — et c'est la différence avec le cube, — la troisième est de grandeur différente, et elle ne peut égaler les autres qu'à la condition que ce prisme devienne un cube.

Si une troncature se forme sur un des angles de ce prisme, elle se produira sur les sept autres d'une façon identique en vertu de la loi de symétrie. En outre, par suite de l'existence de cette règle, la facette de troncature sera également inclinée *sur les deux faces* latérales parce que celles-ci sont égales, mais

elle sera différemment inclinée sur la base, car celle-ci n'est pas égale aux deux faces latérales, ce qui revient à dire que ces facettes ne seront plus des triangles équilatéraux, mais des triangles isocèles; aussi l'octaèdre qui résultera du prolongement de ces facettes ne sera-t-il plus formé par huit triangles équilatéraux, mais par huit triangles isocèles.

Fig. 6.

Ces deux formes, le prisme et l'octaèdre, sont souvent associées dans les cristaux naturels et artificiels, ce qui veut dire que l'on trouve fréquemment des prismes droits à base carrée terminés par des pointements de l'octaèdre correspondant (*fig.* 6). En résumé, ce système est caractérisé par trois axes perpendiculaires dont deux seulement sont égaux entre eux.

Système hexagonal ou rhomboédrique (*fig.* 7). — Représentons-nous un prisme droit à six pans, ses bases sont des hexagones. Supportons-le sur une de ces bases.

Fig. 7.

Quelque série de modifications symétriques que l'on entreprenne sur les formes des systèmes précédents, on n'arrivera jamais à un prisme hexagonal; donc cette forme n'appartient pas à un des deux systèmes précédents. C'est la forme type d'un troisième système qui est caractérisé par quatre axes. On en aura trois en joignant les sommets opposés de la base hexagonale par des lignes; ces trois axes sont égaux et inclinés entre eux à 60°, comme le montrent les trois lignes blanches menées dans la base supérieure. Le quatrième axe est une ligne perpendiculaire au plan des trois précédents, mais dont la grandeur n'a aucun rapport avec la grandeur des trois précédents.

Fig. 8.

Si l'on tronque les 12 angles de ce solide, on obtient douze facettes qui, prolongées jusqu'à rencontre, constituent un dodécaèdre dont la base est hexagonale et qui est caractérisé par le même système de quatre axes, comme le montrent les lignes *blanches qui joignent* les sommets opposés dans la figure ci-contre (fig. 8).

Fig. 9.

Souvent ces deux formes sont associées dans les cristaux (*fig.* 9).

Si on prolonge les faces alternatives du dodécaèdre hexagonal jusqu'à ce que les faces intermédiaires soient absorbées en entier, on obtient une forme à $\frac{12}{2}$ ou 6 faces qu'on appelle forme *hémiédrique* ; et, comme toutes ces faces sont des rhombes (*fig.* 10), on la désigne par le nom de rhomboèdre. La figure ci-contre (*fig.* 11) montre que l'on y trouve la même disposition d'axes.

Fig. 10.

Fig. 11.

Système rectangulaire, ou rhombique. — Représentons-nous un prisme droit à base rectangle, c'est-à-dire un prisme où toutes les faces sont des rectangles (*fig.* 12).

On n'y arrive pas au moyen de modifications symétriques sur les formes précédentes ; ce prisme fait donc partie d'un quatrième système. Menons, comme dans les deux premiers systèmes, des lignes du milieu des faces à la face opposée, on aura encore trois lignes perpendiculaires ; mais, comme ces faces sont des rectangles, ces trois axes seront inégaux, et c'est ce qui constitue la différence avec les deux premiers systèmes.

Fig. 12.

Le prisme droit à base rectangle et l'octaèdre droit à base rhombe se rencontrent fréquemment dans les cristaux.

Système monoklinoédrique. — Supposons un prisme oblique à base carrée (*fig.* 13), rectangle (*fig.* 14) ou *rhombe (fig. 15)*. On n'arrivera jamais à cette forme, par suite

de l'obliquité du prisme, en partant des formes précédentes qui toutes sont droites; par conséquent ce prisme fait partie d'un cin-

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

quième système. Il est semblable au précédent sauf l'obliquité.

On prend pour axes, comme dans les 1er, 2e, 4e systèmes, trois lignes imaginaires menées par les centres des faces opposées. Comme la base est un carré, un rectangle ou un rhombe, les deux axes dans la base sont perpendiculaires entre eux, et, comme le prisme est oblique, le troisième axe est oblique sur le plan des deux autres.

Le prisme oblique, à base rhombe, dans lequel cristallise le soufre par la fusion est la forme la plus ordinaire de ce système.

Système triklinoédrique. — Représentons-nous le prisme oblique du système précédent ayant pour base, non plus un rectangle, un rhombe, ou un carré, dans lesquels les deux axes sont perpendiculaires, mais un parallélogramme dans lequel les deux axes sont obliques (*fig.* 16), et nous aurons un prisme dans lequel les trois axes seront obliques les uns sur les autres.

Fig. 16.

Le sulfate de cuivre cristallise sous des formes de ce système.

9. **Dimorphisme.** — Quand on examine les diverses formes cristallines d'un *corps, on trouve que* généralement elles dérivent *toutes les unes des autres* d'après la loi de Haüy, et même

on avait cru que cette règle était absolue. Il n'en est rien, et c'est cette propriété qui constitue le dimorphisme.

Le carbonate de chaux cristallise sous une foule de formes qui dérivent de deux types, ou qui appartiennent à deux systèmes cristallins différents. L'une est le spath d'Islande qui forme des rhomboèdres dont l'angle est de 105°,5′. L'autre est l'arragonite, cristallisée dans le système rhombique. On dit que ces deux formes sont *incompatibles*.

Le soufre obtenu en cristaux par la fusion est en prismes obliques du système klinoédrique, tandis que le soufre qui a cristallisé à froid dans le sulfure de carbone est en octaèdres droits du système rhombique.

Il est même des corps, l'oxyde de titane, par exemple, qui cristallisent sous trois formes incompatibles.

10. **Isomorphisme.** — L'isomorphisme est une propriété qu'ont certains corps de cristalliser, soit sous la même forme, soit sous des formes très-voisines, et de se remplacer mutuellement dans leurs cristaux sans changer sensiblement la forme de ceux-ci.

Il faut, pour que les corps soient considérés comme isomorphes, que ce remplacement soit possible. Ainsi l'alun de potasse, l'alun d'ammoniaque et le sel marin cristallisent tous trois sous les mêmes formes du système cubique. Mais, si l'on met dans le même vase une solution d'alun de potasse et une solution d'alun d'ammoniaque, on n'obtient qu'une seule sorte de cristaux renfermant tous de l'alun de potasse et de l'alun d'ammoniaque; tandis que, si l'on ajoute une solution de sel marin, celui-ci donnera des cristaux spéciaux, quoiqu'ils aient la même forme que les cristaux mixtes des deux aluns.

A cette similitude de formes correspond l'analogie de composition. Ainsi les carbonates de chaux, de magnésie, de zinc, de fer, de manganèse, sels en tout semblables, sauf en ce point que le calcium est remplacé par le magnésium, le zinc, le fer ou le manganèse, cristallisent en rhomboèdres dont les angles sont très-voisins, et ils forment des cristaux mixtes.

Cette loi rend de grands services pour la fixation des formules de certains corps, car, lorsqu'on rencontre une substance isomorphe à une autre dont on connaît la constitution, on en déduit la constitution du premier.

LOI DES PROPORTIONS DÉFINIES.

11. Nous avons vu que les réactions se produisent sans perte ni gain de matière; c'est la première loi, la loi fondamentale de la chimie. En voici une deuxième, due à Proust : Lorsque les corps se combinent, c'est toujours suivant des proportions invariables. Mélangez du gaz hydrogène et du gaz oxygène dans le rapport de 2 volumes du premier pour 1 volume du second, et faites jaillir dans ce mélange une étincelle électrique, aussitôt ces gaz disparaissent pour former *l'eau*. Si l'on emploie des volumes égaux de ces deux gaz, il se produit encore de l'eau sous l'influence de l'étincelle, mais la combinaison n'est pas totale, la moitié du volume de l'oxygène se trouve intacte. Faites l'inverse; mêlez trois volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène; vous trouvez un volume d'hydrogène inaltéré. Donc l'hydrogène et l'oxygène se combinent exactement dans le rapport de 2 volumes du premie à 1 volume du second. Si l'on pèse ces volumes relatifs on trouve que, si les 2 volumes d'hydrogène pèsent 1 gramme, 1 volume d'oxygène pèsera 8 grammes; d'où nous conclurons que

1 gramme d'hydrogène se combine exactement à
8 grammes d'oxygène pour former l'eau.

Tout excès de l'un ou de l'autre reste comme résidu.

LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES.

12. Les corps se combinent souvent en plusieurs proportions. Si l'on prend comme constant un poids de l'un d'eux, les quantités de l'autre sont entre elles dans un rapport très-simple (Dalton).

Nous venons de constater que

1 d'hydrogène en poids se combine à
8 d'oxygène pour former l'eau.

Il existe un deuxième composé de ces deux gaz. Rapportons encore sa composition à 1 d'hydrogène : l'expérience montre que ce poids d'hydrogène se trouve combiné précisément à 2 fois 8 d'oxygène, et il n'y a que ces deux combinaisons d'hydrogène et d'oxygène.

L'azote et l'oxygène *offrent un exemple* remarquable de la *vérité de la loi de Dalton.*

Ces deux corps se combinent en cinq proportions. Rapportons ces composés au poids 14 d'azote, — on verra plus loin pourquoi nous choisissons cette quantité, — et nous trouverons que 14 d'azote s'unissent

à 8 d'oxygène dans le moins oxygéné.
2 × 8 ou 16..... le second.
3 × 8 ou 24..... troisième.
4 × 8 ou 32..... quatrième.
5 × 8 ou 40..... plus oxygéné.

NOMENCLATURE CHIMIQUE.

13. La nomenclature suivie généralement aujourd'hui a été créée en France, à l'instigation de Guyton-Morveau, par une commission de l'Académie des sciences de Paris composée de Berthollet, de Fourcroy, et de Lavoisier qui fut le rapporteur de ce travail en 1787.

Le nom des corps simples est généralement arbitraire : le nom de sélénium est tiré du nom de la lune dans la langue grecque, celui de tellure provient d'un mot latin qui désigne la terre, etc. Cependant certains noms de corps simples rappellent une de leurs propriétés; le mot hydrogène est tiré de deux mots grecs (γεννάω ὕδωρ, j'engendre l'eau).

La nomenclature des corps composés est au contraire significative; elle désigne la nature des corps qui forment chaque composé.

14. Quelques définitions nous sont nécessaires. Il est des composés, le vinaigre, l'huile de vitriol, l'eau-forte, le principe de l'eau de Seltz, qui sont doués d'une saveur aigre. On les désigne sous le nom général d'*acides*, du mot latin d'*acetum*, qui sert à exprimer le vinaigre. On reconnaît facilement les acides au moyen du sirop de violettes ou de la teinture violacée que l'on prépare avec un lichen nommé le tournesol. En présence d'un acide elles prennent une coloration rouge. Comme ce caractère est sans cesse employé dans les laboratoires, on se sert, de préférence à la teinture de tournesol, de papier de tournesol qui est d'un usage plus commode. Pour le préparer on fait une décoction avec de l'eau et des pains de tournesol du commerce, on y plonge du papier fin ordinaire, et on le laisse sécher à l'air.

Si l'acide est faible, comme l'acide carbonique, le papier ou la *teinture se colorent* en rouge vineux. Si l'acide est énergique, la *couleur prend* la nuance jaune de la pelure de l'oignon.

Les acides les plus énergiques sont des composés binaires formés par les métalloïdes avec l'oxygène.

Il est d'autres composés, la potasse, las oude, la chaux, qui possèdent une saveur âcre semblable à celle de la cendre du bois. On leur donne le nom de *bases*, ou d'*alcalis* dans le cas où ils sont solubles et très-énergiques. On les reconnaît à ce que, loin de rougir la teinture de tournesol et le sirop de violettes, ces corps ramènent au bleu la première et colorent le second en vert. Les bases se combinent aux acides avec énergie en donnant naissance à des composés fort différents des uns et des autres. Ainsi versez de la soude, agent très-caustique, dans de l'acide chlorhydrique, substance très-corrosive, et vous obtiendrez une matière qui est non-seulement sans danger, mais qui est indispensable à notre existence : c'est le sel ordinaire.

Ces composés prennent le nom générique de *sels*.

NOMENCLATURE DUALISTIQUE.

15. Lavoisier et la plupart des chimistes jusqu'à ces années dernières, se basant sur cette formation des sels par l'union directe de l'acide et de la base, ont considéré les sels et les autres composés chimiques comme formés par la juxtaposition de deux éléments simples ou composés. Et alors, pour retracer cette composition des corps, on a formé le nom de chaque composé par l'union des deux noms de ses composants; de là vient le nom de nomenclature dualistique par lequel on désigne la nomenclature dont nous nous occupons.

Les composés binaires se décomposent en général par la pile électrique. On appelle électro-négatif celui des éléments qui se rend au pôle positif, et électro-positif celui qui se porte au pôle négatif.

Ces dénominations, assez vicieuses du reste, sont tout à fait relatives; le brome, électro-négatif par rapport à l'iode, est électro-positif eu égard au chlore. Les métalloïdes sont électro-négatifs comparativement aux métaux, ce qui veut dire que, si l'on décompose par la pile un corps binaire renfermant un métal et un métalloïde, celui-ci est transporté au pôle positif. L'oxygène et le chlore sont les deux corps électro-négatifs extrêmes; puis viennent le brome, l'iode, le soufre, les autres métalloïdes, et enfin les *métaux*.

Pour nommer un composé binaire on termine par la dési-

nence *ure* le nom du corps électro-négatif, et on le fait suivre de la préposition *de*, et enfin du nom du corps électro-positif.

Le mot *chlorure de fer* signifie une combinaison de chlore et de fer.

Quand les deux corps donnent naissance à plusieurs composés, on les distingue très-simplement par l'application de la loi des proportions multiples, car les corps ne s'unissent jamais qu'en un petit nombre de proportions et conformément à cette loi.

La combinaison, qui renferme le moins du corps électro-négatif, se distingue par la préfixe *proto*. Si les autres renferment 2, 3 fois plus du corps électro-négatif, on les caractérise par les préfixes *bi*, *tri*, etc.

Enfin, si le composé renferme 1 fois $\frac{1}{2}$ autant du corps électro-négatif que le premier, on le désigne en faisant usage de la préfixe *sesqui* qui signifie un et demi.

Le chlore et le fer forment deux combinaisons : la moins chlorurée est le

protochlorure de fer,

la plus chlorurée est désignée par le mot

sesquichlorure de fer,

parce qu'elle renferme 1 fois $\frac{1}{2}$ autant de chlore que la première, à quantité de fer égale.

Les expressions

protosulfure d'étain,
bisulfure d'étain,

se comprennent sans difficulté.

Combinaisons binaires oxygénées. — A l'époque où cette nomenclature fut créée, Lavoisier venait de déterminer le rôle de l'oxygène dans la combustion, dans la respiration, et on en faisait une sorte d'être à part, d'autant plus qu'il est de beaucoup l'élément le plus répandu dans la nature et dans les produits de l'industrie. On eut le tort de faire pour lui une exception à la règle précédente.

On nomme *oxyde* le composé binaire formé par un corps quelconque, et par l'oxygène qui est la plus électro-négative de toutes les substances.

Le *protoxyde de fer* est le composé du fer renfermant moins d'oxygène que tous les autres.

Les mots

sesquioxyde de fer

font comprendre que cet oxyde, à quantité de fer égale, contient une fois et demi plus d'oxygène que le protoxyde.

L'expression

bioxyde de manganèse

indique que cet oxyde renferme pour le même poids de manganèse deux fois plus d'oxygène que le premier.

S'il n'y avait que cette infraction à la règle générale, ce serait peu regrettable ; mais on y a dérogé d'une façon tout à fait arbitraire pour la désignation des oxydes acides.

Pour nommer ces sortes d'oxydes, on met le mot *acide* et on le fait suivre du nom du corps simple terminé par la désinence *ique*.

L'expression

acide chlor-*ique*

annonce un oxyde doué des propriétés acides, formé par le chlore.

Dans le cas où le même corps donne deux composés avec l'oxygène, on remplace la désinence *ique* par la désinence *eux*, lorsqu'on se propose de désigner la combinaison la moins oxygénée. L'acide *chloreux* renferme comme le précédent du chlore et de l'oxygène, mais il en renferme moins.

On saisit tout de suite le vice de ce système. Il n'est pas scientifique, il est arbitraire. Ces noms n'expriment pas le rapport entre la quantité d'oxygène qui est dans ces deux composés. Mais l'inconvénient est plus grand encore ; on a découvert depuis l'établissement de cette règle un acide moins oxygéné que l'acide chloreux, un autre plus oxygéné que l'acide chlorique, un troisième intermédiaire par la proportion d'oxygène entre l'acide chloreux et l'acide chlorique. On est arrivé à les nommer en faisant usage des préfixes *hypo*, *per*.

Acide *hypo*chloreux

est le nom de l'acide qui renferme moins d'oxygène que l'acide chloreux.

Acide *per*chlorique

est le nom de l'acide qui contient plus d'oxygène que l'acide chlorique.

Acide hypochlorique

est le nom de l'acide qui renferme moins d'oxygène que l'acide chlorique, mais plus que l'acide chloreux.

Composés binaires hydrogénés. — On a suivi les mêmes errements pour les composés hydrogénés acides que pour les composés oxygénés acides. Au lieu d'adopter la règle générale, on commence par mettre le mot *acide*, et on le fait suivre du nom du corps simple terminé par la désinence *hydrique*.

Acide chlorhydrique

signifie un acide formé par le chlore et par l'hydrogène.

Composés des métaux entre eux. — On les désigne par le nom d'*alliages*. Une combinaison de cuivre et d'étain se nomme un alliage de cuivre et d'étain.

Si le mercure est un des métaux, on appelle cet alliage un *amalgame*, et on n'emploie pas le mot *mercure*. L'expression

amalgame d'étain

est synonyme de cette autre,

alliage de mercure et d'étain.

Nous ne nous occuperons pas ici de la nomenclature des composés organiques.

COMPOSÉS TERNAIRES ET QUATERNAIRES, SELS.

16. Quand une base et un acide oxygénés se combinent, le corps formé prend le nom d'*oxysel* ou simplement de *sel*.

Quand un chlorure basique et un chlorure acide s'unissent, on a un *chlorosel*.

Les expressions de *bromosels*, *iodosels*, *sulfosels*, se comprennent d'elles mêmes.

Dans les notions qui vont suivre on a pris pour exemples les oxysels, mais elles s'appliquent d'une manière générale aux autres classes de sels; celles-ci sont, d'ailleurs, peu nombreuses et fort imparfaitement étudiées parce qu'elles présentent peu d'intérêt.

Lorsqu'on expose à l'action d'une pile un sel alcalin dissous dans l'eau, comme le sulfate de soude, ce sel est décomposé, et si l'on a coloré cette liqueur avec du sirop de violettes, le liquide se colore en rouge au pôle positif et en vert au pôle négatif *(fig. 17)*; *donc l'acide* est l'élément électro-négatif. Dès lors on

doit le désigner en premier lieu, pour suivre la règle donnée plus haut.

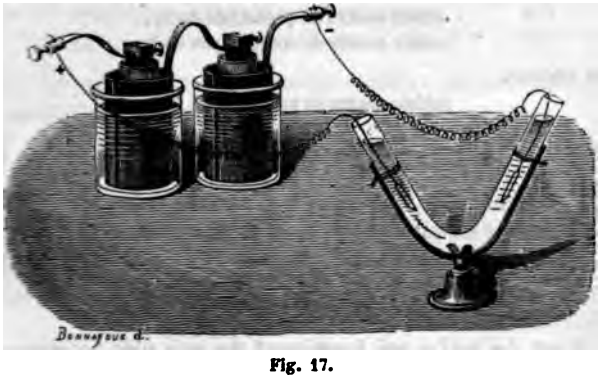


Fig. 17.

Si l'on verse avec précaution de l'acide sulfurique dans de la potasse, il arrive un moment où les propriétés acides du premier et les réactions basiques du second se masquent et se saturent, se neutralisent mutuellement : on dit alors que le sel est *neutre*.

Pour le désigner on remplace la désinence *ique* de l'acide par *ate*, et on le fait suivre du mot *neutre* et du nom de la base.

Carbonate neutre de potasse

désigne le sel neutre formé par l'acide carbonique et la potasse.

Sulfate neutre d'oxyde de fer

indique le sel formé par l'acide sulfurique et par l'oxyde de fer.

En général on supprime le mot *oxyde* pour abréger, mais il ne faut jamais oublier que, quand on dit

sulfate de fer,

cela signifie

sulfate d'oxyde de fer.

Il est clair que l'on ne peut pas faire cette abréviation quand le même métal forme avec l'oxygène deux oxydes basiques. C'est précisément ce qui arrive pour le fer : il forme avec l'oxygène deux oxydes,

le protoxyde,
le sesquioxyde,

qui s'unissent *avec l'acide sulfurique* pour former des sels

différents. Dans ce cas on est obligé, non-seulement de mettre le mot *oxyde*, mais encore de désigner cet oxyde. Ainsi on dit :

sulfate neutre de protoxyde de fer,
sulfate neutre de sesquioxyde de fer;

ou encore,

sulfate neutre de peroxyde de fer,

parce que le sesquioxyde est l'oxyde basique du fer le plus oxygéné.

L'acide sulfurique forme avec la potasse, outre le sel neutre, un deuxième sel qui renferme pour la même quantité de potasse une quantité double d'acide sulfurique; on lui donne le nom de

bisulfate de potasse.

Il est des acides qui fournissent des sels plus basiques que le sel neutre : ainsi l'acide acétique fournit avec le protoxyde de plomb, outre l'acétate neutre, des sels qui renferment 2 fois plus, 3 fois plus, 6 fois plus d'oxyde de plomb. On les représente par les noms

d'acétate bibasique de plomb,
d'acétate tribasique de plomb,
d'acétate sexbasique de plomb.

NOMENCLATURE SYMBOLIQUE.

17. Les noms précédents ont l'inconvénient d'allonger l'écriture et le discours; on y a remédié en y substituant une notation abrégée. On représente chaque corps simple par une majuscule qui est, en général, la première lettre du nom latin de ce corps. Dans le cas où le nom de plusieurs corps commence par la même lettre, on fait suivre cette majuscule par une minuscule prise parmi les premières lettres du nom.

Ainsi, le carbone étant représenté par la lettre C, on donne au

Chlore	le symbole	Cl.
Calcium	—	Ca.
Cadmium	—	Cd.
Cuivre	—	Cu.
Cobalt	—	Co.
Chrome	—	Cr.
Cérium	—	Ce.

Les symboles des corps composés sont formés par la juxtaposition des symboles de leurs composants.

Ainsi : l'oxyde de potassium a pour notation. . . . . KO
l'eau ou protoxyde d'hydrogène. . . . . HO

L'hydrate de potasse, combinaison des deux corps précédents, se représente par les symboles KO, HO.

Le protoxyde d'azote se désigne par la formule AzO. L'acide azotique, qui ne renferme aussi que de l'azote et de l'oxygène, mais qui, pour la même quantité d'azote, renferme cinq fois plus d'oxygène que le protoxyde, se représente par la notation AzO^5. La formule de l'azotate de potasse sera KO,AzO^5.

Seulement, au lieu de placer, comme dans la nomenclature parlée, le corps électro-négatif le premier, on fait l'inverse.

SYSTÈME UNITAIRE.

18. La nomenclature consacre donc le dualisme des composés; cependant ce dualisme n'existe pas. On produit, il est vrai, les sels le plus ordinairement d'une manière directe en ajoutant l'acide à la base, mais l'expérience a démontré que, si l'on mélange un acide anhydre à une base anhydre, leur réaction n'a pas lieu, et que la présence de l'eau est indispensable. Ainsi, l'acide sulfurique et la baryte anhydres ne se combinent pas directement. Puisque l'eau est nécessaire, que se passe-t-il donc? la *substitution* du barium à l'hydrogène :

$$BaO + SO^4H = HO + SO^4Ba.$$

L'expérience dit cela et ne dit que cela; par suite les formules unitaires SO^4H, SO^4Ba sont beaucoup plus rationnelles que les formules SO^3, HO, SO^3, BaO.

La suite de ce cours montrera que les réactions peuvent s'expliquer d'une façon plus simple en admettant des substitutions que des juxtapositions.

La décomposition des sels ne peut pas être invoquée en faveur de la théorie dualistique. Soumettons à l'action d'une pile aussi faible que possible une dissolution saline, de l'acétate de plomb, du sulfate de cuivre, etc., ces sels se décomposeront en métal qui se porte au pôle négatif, et en acide qui se réunit au pôle positif avec l'oxygène de la base. C'est même le principe de la galvanoplastie, et de la dorure et de l'argenture galvaniques.

Ce que nous venons de dire semble infirmé par la décomposition citée plus haut du sulfate de soude sous l'influence du courant électrique. Nous avons vu en effet la soude colorer en vert le sirop de violettes au pôle négatif, mais ce n'est là qu'une apparence. Il s'est porté du sodium à ce pôle, et, si en réalité on y trouve de la soude, c'est parce que le sodium décompose l'eau.

En voulez-vous la preuve?

Fig. 18.

Plongez dans un vase contenant une solution de sulfate de soude un tube comme celui qui est figuré ci-contre (*fig.* 18), contenant du mercure; faites rendre le fil positif dans la solution et le fil négatif dans le mercure de la grande branche du tube. L'acide formé au pôle positif rougira la liqueur. Le mercure constituant le pôle négatif se gonflera, et si, au bout d'un certain temps, vous prenez ce mercure épaissi et que vous le distilliez dans un gaz inerte comme l'azote, il restera dans la cornue, après la distillation du mercure, un globule du métal sodium. Mais, comme cette opération est longue, contentez-vous de mouiller ce mercure avec de l'eau, et vous verrez un vif dégagement d'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau par le sodium qui s'est emparé de l'oxygène de l'eau.

Ainsi, non-seulement rien ne démontre que dans les sels la base soit juxtaposée à l'acide, mais tout semble attester le contraire.

ÉQUIVALENTS.

19. Les symboles précédents ne représentent pas seulement le nom abrégé des corps, ils spécifient aussi un poids spécial et invariable de chacun d'eux que l'on appelle leur équivalent.

Quelques expériences vont faire comprendre ce qu'il faut entendre par ce mot.

Jetez un fragment de zinc pesé dans de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique ; aussitôt de l'hydrogène se dégagera et le zinc prendra sa place dans la liqueur.

Si l'on recueille l'hydrogène et qu'on le pèse, ainsi que le zinc restant, on trouvera que 32,5 grammes de zinc se sont dissous quand 1 gramme d'hydrogène s'est dégagé, et qu'il s'est formé du sulfate, $ZnSO^4$, comparable à HSO^4, renfermant la même quantité de soufre et d'oxygène.

L'égalité suivante peint la réaction :

$$\begin{array}{cccccc} Zn & + & HSO^4 & = & H & + & ZnSO^4. \\ 32{,}75 & & 1 & & 1 & & 32{,}75 \end{array}$$

32,5 de zinc se sont simplement *substitués* à 1 d'hydrogène; rien autre n'a changé.

Pesez 32,75 gr. de zinc, placez-les dans une solution de sulfate de cuivre, le cuivre se précipitera et le zinc s'y substituera purement et simplement vis-à-vis des mêmes quantités de soufre et d'oxygène. Comme, pour 32,75 de zinc dissous, 31,75 de cuivre deviennent libres, il faut en conclure que

1,00 d'hydrogène,
32,75 de zinc,
31,75 de cuivre,

s'équivalent dans ces circonstances. On a en effet :

$$\begin{array}{cccccc} Zn & + & Cu\,SO^4 & = & Cu & + & ZnSO^4. \\ 32{,}75 & & 31{,}75 & & 31{,}75 & & 32{,}75 \end{array}$$

Placez à leur tour 31,75 gr. de cuivre dans du sulfate d'argent; ils déplaceront 108 d'argent et se dissoudront à leur place,

$$\begin{array}{cccccc} Cu & + & Ag\,SO^4 & = & Ag & + & Cu\,SO^4. \\ 31{,}75 & & 108 & & 108 & & 31{,}75 \end{array}$$

Donc,

1,00 d'hydrogène,
32,75 de zinc,
31,75 de cuivre,
108,00 d'argent,

s'équivalent dans ces circonstances.

On montrerait par des expériences semblables que ces mêmes poids des divers métaux se substituent vis-à-vis de

16,0 de soufre,
35,5 de chlore,
80,0 de brome,
127,0 d'iode.

Par conséquent, ces poids sont nommés, à juste titre, les équivalents de ces corps.

L'équivalence des acides et des bases a été établie par Wenzel dans un livre publié à Dresde en 1777.

Si l'on prend le poids 47 d'oxyde de potassium qui contient 8 d'oxygène et qu'on y verse de l'acide sulfurique, on observe que la dissolution cesse de bleuir le tournesol et ne le rougit pas encore au moment précis où l'on a versé 40 d'acide sulfurique.

Si on remplace l'acide sulfurique par l'acide azotique, par l'acide chlorique, ce n'est plus 40, mais 54 d'acide azotique, mais 75,5 d'acide chlorique. Dans ces deux cas il se produit un sel neutre comme avec l'acide sulfurique; on est donc en droit de conclure que

40,0 d'acide sulfurique,
54,0 — azotique,
75,5 — chlorique,

s'équivalent vis-à-vis de 47 de potasse.

Ce poids, 40 d'acide sulfurique, exige pour former un sel neutre

31,00 de soude,
28,00 de chaux,
40,75 d'oxyde de zinc,
39,75 d'oxyde de cuivre,
108,00 d'oxyde de mercure.

Or, si l'on cherche les poids de ces bases qui sont neutralisés par

54,0 AzO^5
75,5 ClO^5 etc.,

on trouve que ce sont précisément les quantités précédentes. En conséquence, ces divers poids d'acides s'équivalent, ainsi que ces divers poids de bases.

Nous avons rapporté les équivalents au poids 1 d'hydrogène; autrefois on avait l'habitude de les rapporter à 100 d'oxygène. Comme dans ce dernier système l'équivalent de l'hydrogène est 12,50, on passera de ce système à l'autre en divisant par 12,50 l'équivalent du corps considéré, rapporté à l'oxygène. Inversement, on obtiendra l'équivalent d'un corps par rapport à 100 d'oxygène en multipliant par 12,50 l'équivalent rapporté à 1 d'hydrogène.

Nous avons donné, au commencement de ce traité, la liste des corps simples et leurs équivalents par rapport à 1 d'hydro*gène.*

LOIS DES VOLUMES DE GAY-LUSSAC.

20. Cet illustre savant déduisit en 1808 de nombreuses recherches sur les gaz les deux lois suivantes :

1° Les gaz se combinent suivant des rapports de volumes très-simples.

2° Le volume gazeux du composé est dans un rapport très-simple avec la somme des volumes gazeux des composants.

Ex. : 1 volume de chlore s'unit à 1 volume d'hydrogène pour former 2 *volumes* de gaz chlorhydrique;

1 volume d'oxygène se combine à 2 volumes d'hydrogène pour donner 2 *volumes* de vapeur d'eau. Ce mode de condensation dans le cas où 2 volumes d'un gaz s'unissent à 1 volume d'un autre gaz se rencontre fréquemment.

1 volume d'azote se combine à trois volumes d'hydrogène pour fournir 2 *volumes* d'ammoniaque.

Il est remarquable de voir ces volumes des composants donner toujours naissance à *deux volumes* du composé.

Il résulte de ces faits qu'il existe un rapport très-simple entre la densité d'un gaz composé et la densité des volumes des gaz qui le constituent. Ainsi, prenez la moitié des densités du chlore et de l'hydrogène et vous aurez la densité de l'acide chlorhydrique :

la densité du chlore étant..... 2,440
— de l'hydrogène étant..... 0,069

la densité de l'acide chlorhydrique sera $\frac{2,509}{2} = 1,254$.

On trouverait tout aussi facilement la densité de vapeur de l'eau et celle de l'ammoniaque.

On a pris la regrettable habitude de rapporter la densité des gaz à celle de l'air; il serait beaucoup plus rationnel de les rapporter, comme les équivalents, à 1 d'hydrogène pris pour unité de densité.

CONSTITUTION PRÉSUMÉE DES CORPS. MOLÉCULES, ATOMES.

21. Nos connaissances sur la constitution intime des corps sont extrêmement bornées. Nous allons donner une idée de la manière dont on les envisage aujourd'hui. Nous ferons remarquer que *ce sont des hypothèses imaginées* à la suite des tra-

vaux nombreux et importants de ce siècle, et faites en vue de les expliquer, mais que ces considérations ne sont pas le résultat de l'expérience, seule règle certaine du physicien et du chimiste.

Les corps sont formés de petites masses que l'on appelle *molécules*. Ces molécules sont si petites qu'on ne peut ni les voir, ni les isoler.

Le magnésium, l'argent, l'oxygène, les corps simples en un mot, sont formés de molécules homogènes dans toutes leurs parties.

Quand le magnésium brûle en se combinant à l'oxygène, les molécules de ces deux corps se détruisent.

$$\text{Soit } \begin{cases} Mg \\ Mg \end{cases} \text{ la molécule de magnésium,}$$

$$\text{et } \begin{cases} O \\ O \end{cases} \text{ la molécule d'oxygène.}$$

Ces deux corps, en réagissant l'un sur l'autre, forment deux molécules de magnésie, $\begin{cases} Mg \\ O \end{cases}$ $\begin{cases} Mg \\ O \end{cases}$;

ce qui revient à dire que les deux molécules se sont scindées en fragments au moment de la combinaison, et que les fragments hétérogènes se sont soudés. On nomme *atomes* ces fragments qui ne peuvent exister à l'état de liberté et dont la soudure forme les molécules.

Par conséquent, les corps composés sont formés de molécules, comme les corps simples; seulement les molécules des corps composés sont hétérogènes tandis que les molécules des corps simples sont homogènes.

MÉTALLOÏDES.

22. **M. Dumas**, dans ses cours à la Sorbonne, divisa, dès l'année 1838, les métalloïdes en familles naturelles. Cette classification est généralement admise aujourd'hui; elle a le double avantage de simplifier l'étude et de la rendre philosophique.

1re *famille.* Oxygène. Soufre. Sélénium. Tellure.
2e *famille.* Fluor. Chlore. Brome. Iode.
3e *famille.* Azote. Phosphore. Arsenic. Antimoine.
4e *famille.* Carbone. Bore. Silicium.

L'hydrogène possède les allures chimiques et même certains caractères physiques des métaux. Néanmoins nous l'étudierons en tête de tous les corps, parce qu'il est l'unité à laquelle on rapporte les équivalents et les poids atomiques, et parce qu'il joue un rôle important dans la nature, et dans l'étude de la plupart des corps.

HYDROGÈNE.

De γεννάω ὕδωρ, *j'engendre l'eau.*

Découvert en 1766 par Cavendish.

SYNONYMES : Gaz inflammable, gaz de l'eau.

H = 1. Cet équivalent représente 2 vol.
Densité rapportée à l'air, 0,069. Poids du litre, 0gr,089.
Densité prise pour unité ou poids atomique = 1. Formule atomique, H. (1).
Le plus léger de tous les corps. Il n'a pas été liquéfié.
Propriété caractéristique. — Il brûle avec une flamme faible en donnant de l'eau. C'est le type des corps combustibles.

23. **État naturel. Préparation.** — L'hydrogène se rencontre quelquefois dans les produits gazeux des volcans. Il forme le neuvième du poids de l'eau. Il fait partie des tissus végétaux et animaux.

C'est l'eau qui est la source d'hydrogène la plus commode et

(1) On verra, dans l'article *où l'on traitera de la constitution* de l'eau, ce qu'il faut entendre *par le poids et la formule atomique* (page 55 et suiv.).

la plus économique. Les métaux sont les agents employés pour l'en extraire. Il en est, comme le potassium et le sodium, qui le dégagent à la température ordinaire. Mais on n'en fait pas usage parce que leur emploi est aussi peu commode que dispendieux, tandis que le fer et le zinc offrent un excellent moyen de préparation de l'hydrogène.

On introduit, dans un flacon à deux ouvertures, du zinc en lames ou en grenailles, de l'eau jusqu'aux trois quarts, et on verse de l'acide sulfurique goutte à goutte par un tube, muni d'un entonnoir, plongeant dans l'eau (*fig.* 19).

Fig. 19.

Le gaz se dégage sur l'eau par un tube recourbé.

On attend 7 à 8 minutes que l'air soit chassé, et on recueille le gaz dans des flacons ou dans des éprouvettes.

Il se forme du sulfate de zinc comme produit complémentaire. On le montrerait en évaporant la liqueur : ce sel cristalliserait par l'évaporation.

$$Zn + SO^3, HO = H + ZnO, SO^3 \text{ — théorie dualistique.}$$
$$Zn + \underbrace{HSO^4}_{49} = H + Zn\,SO^4 \text{ — théorie unitaire.}$$
$$32{,}75 \qquad\qquad 1$$

Comme 32,75 grammes de zinc dégagent 1 gramme d'hydrogène, il est très-facile de trouver combien 1 kilogramme de zinc en dégagerait :

$$\frac{32{,}75}{1} = \frac{1000}{x}, \quad x = \frac{1000}{32{,}75} = 30 \text{ grammes.}$$

On trouverait facilement aussi combien il faut employer d'acide sulfurique :

$$\frac{32,75}{49} = \frac{1000}{x} \quad x = 1480 \text{ grammes.}$$

L'hydrogène qui se dégage dans ces circonstances a toujours une odeur désagréable, qui est due à la présence de diverses impuretés dans le zinc du commerce, et notamment à celle du soufre, du phosphore, de l'arsenic et du carbone. Ces corps donnent des gaz,

acide sulfhydrique,
hydrogènes carbonés,
hydrogène phosphoré,
hydrogène arsénié,

dont on pourrait débarrasser l'hydrogène en le forçant à passer dans deux tubes en U remplis de pierre ponce. Celle du premier tube est imbibée d'une solution de potasse qui retient les deux premiers gaz; celle du second est imprégnée d'une solution de bichlorure de mercure qui absorbe les deux derniers. On n'obtiendrait pas d'hydrogène en faisant usage de zinc pur, parce que ce métal est à peu près inattaqué par l'acide sulfurique.

24. **Propriétés physiques.** — L'hydrogène est un gaz incolore, sans odeur ni saveur quand il est pur. Il est permanent, ce qui veut dire qu'il a résisté à toutes les tentatives faites en vue de le solidifier et de le liquéfier. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau. A la température ordinaire un litre d'eau en dissout seulement 19 centimètres cubes, ce qu'on exprime en disant que son coëfficient de solubilité est 0,019.

Ces deux dernières propriétés sont corrélatives; on remarque que les gaz très-peu solubles ne sont pas liquéfiables. Sa densité est 0,0692. Pour avoir le poids d'un litre de ce gaz il faut multiplier cette densité par le poids du litre d'air, car l'air est le gaz dont la densité est prise pour unité. Or :

$$\underbrace{1^{gr},293}_{\text{poids du litre d'air.}} \times \underbrace{0,0692}_{\text{densité de l'hydrogène.}} = 0^{gr},089$$

C'est le plus léger de tous les gaz; il est 14,44 fois plus léger que l'air.

Cette légèreté *permet de soulever* une éprouvette d'hydro-

gène sans que le gaz s'écoule rapidement (*fig.* 20). Au bout de quelques minutes le gaz prend encore feu, ce qui montre que le vase renferme de l'hydrogène.

Fig. 20.

On peut aussi transvaser l'hydrogène dans l'air. Soit une éprouvette pleine d'hydrogène. On place son ouverture tournée vers le bas contre une autre éprouvette remplie d'air, et on retourne l'ensemble. Au bout de quelques instants on reconnaît qu'il y a de l'hydrogène dans l'éprouvette du haut, car en approchant une allumette elle enflamme le gaz avec une petite explosion (*fig.* 21).

Fig. 21.

M. Graham a montré que les liquides, et à plus forte raison les gaz, s'échappent à travers les membranes poreuses. Le passage ne se fait pas avec la même rapidité pour les divers corps, et M. Graham a constaté que les quantités de gaz qui traversent une membrane poreuse sont en raison inverse des racines carrées des densités. L'hydrogène, étant le plus léger de tous les gaz, s'infiltrera beaucoup plus vite à travers les membranes animales et les corps poreux analogues que l'air et les autres gaz. Ainsi, place-t-on un petit ballon en baudruche, plein d'air, dans une grande cloche remplie d'hydrogène, il passe environ 4 fois $\frac{1}{2}$ plus d'hydrogène dans le ballon qu'il ne sort d'air; aussi voit-on le ballon se gonfler davantage, et au bout de 12 à 24 heures il éclate quelquefois. L'inverse arrive quand on gonfle un aérostat avec l'hydrogène; il s'en échappe beaucoup d'hydrogène et le dégonflement a lieu rapidement.

Ce pouvoir endosmotique considérable de l'hydrogène, joint à son prix élevé, a fait abandonner ce gaz pour le gonflement des *ballons. On le* remplace aujourd'hui par le gaz de l'éclairage *qui est moins léger* et plus économique.

L'hydrogène est le seul gaz qui possède une conductibilité sensible pour la chaleur. Cette propriété l'éloigne des métalloïdes pour le rapprocher des métaux (4).

25. **Propriétés chimiques.** — L'hydrogène est le type des corps combustibles. Il brûle avec une flamme faible; il éteint les corps en combustion plongés dans son intérieur, parce qu'il s'empare du corps comburant nécessaire à sa propre combustion et à la leur. En brûlant il donne naissance à de l'eau (*fig.* 22).

Fig. 22.

Pour le démontrer, on prépare de l'hydrogène, on dessèche ce gaz en le forçant à passer dans un tube horizontal contenant du chlorure de calcium fondu, et on l'enflamme à l'extrémité du tube effilé qui termine l'appareil.

Si l'on recouvre ce tube d'une cloche sèche, ses parois restent transparentes tant que l'on n'allume pas l'hydrogène. Mais, dès que l'on met le feu, le verre se couvre d'un nuage, puis d'une rosée, enfin l'eau ruisselle sur les parois. Cette eau est formée par l'union de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air.

La flamme de l'hydrogène est très-faible comme éclat, mais elle est extrêmement chaude. C'est là un fait important à retenir : la température d'une flamme n'a aucun rapport avec son éclat.

L'explosion, qui se produit lorsque de l'hydrogène brûle dans l'air ou dans l'oxygène est due à l'expansion subite et énorme que prennent les gaz par suite de cette haute température, et à la contraction qui a lieu presque aussitôt, quand les deux gaz en

s'unissant ont formé l'eau qui, étant liquide à la température ordinaire, n'occupe qu'un volume extrêmement faible; cette condensation donne naissance à une rentrée brusque de l'air. C'est ce double ébranlement produit en un temps extrêmement court qui produit l'explosion.

Fig. 23.

Pour que la combinaison soit complète, il faut employer 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène (11).

Lorsque l'on place dans un large tube ouvert une flamme de gaz hydrogène brûlant à l'extrémité d'un tube effilé, il se produit un son continu; cette expérience prend le nom d'*orgue philosophique* ou d'*harmonica chimique* (*fig.* 23.)

26. **Rôle chimique. Applications.** — Quand on veut enlever l'oxygène, le soufre, le chlore d'un composé, on dirige sur lui un courant d'hydrogène.

Un courant d'hydrogène, passant sur de l'oxyde de fer légèrement chauffé, le réduit. C'est ainsi que l'on obtient le fer réduit si employé aujourd'hui (*fig.* 24).

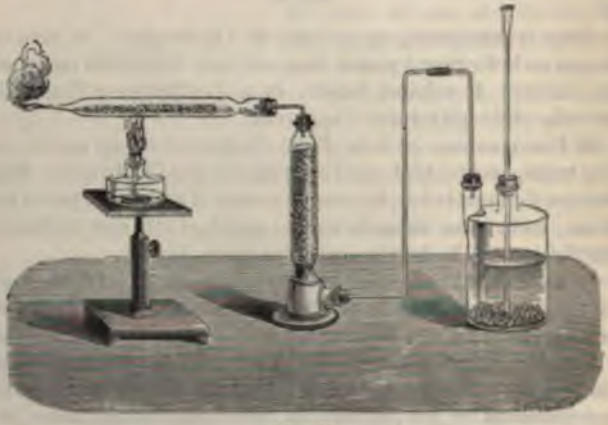


Fig. 24.

Si l'on fait passer de l'hydrogène dans une éprouvette contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique pour dessécher ce gaz, puis que l'on dirige ce gaz dans un tube horizontal contenant du sesquioxyde de fer hydraté, ce corps qui est jaune se change en une matière gris-noirâtre qui est de fer en poudre fine, et il s'échappe du tube de la vapeur aqueuse en abondance,

$$Fe^2O^3 + 3\,H = 3HO + Fe^2.$$

L'hydrogène réduit également les sulfures et les chlorures; il se forme de l'acide sulfhydrique et de l'acide chlorhydrique.

27. **Action sur l'économie animale.** — Les effets de la respiration du gaz hydrogène n'ont pas été les mêmes chez tous les individus; d'après H. Davy il occasionne de graves accidents, et le chimiste Brittau a été victime d'une expérience de ce genre; mais le gaz était-il pur? Scheele l'a respiré sans éprouver aucun malaise, il en fut de même de Pilatre des Rosiers. D'après Maunoir et Paul la voix devient très-faible, et ce fait expliquerait cette autre observation que les ouvriers qui fabriquent le chlorure d'étain (il se dégage beaucoup d'hydrogène dans cette préparation) perdent la voix.

Suivant Allen et Pépys, les animaux auxquels on fait respirer un mélange d'hydrogène et d'oxygène tombent dans un profond sommeil.

« La respiration des animaux au milieu d'une atmosphère où l'hydrogène remplace l'azote, disent MM. Regnault et Reiset, se fait exactement comme dans l'air normal. La consommation d'oxygène paraît seulement plus grande, ce qui tient probablement à ce que l'animal est obligé de respirer plus abondamment pour réparer une plus grande perte de chaleur qu'il fait au contact de l'hydrogène, dont le pouvoir refroidissant est beaucoup plus considérable que celui de l'azote. »

L'hydrogène n'est donc pas toxique : un animal peut vivre dans l'oxygène mêlé à 75 pour 100 d'hydrogène ; mais il meurt dans l'hydrogène pur, parce que l'oxygène est un agent indispensable à l'entretien de la vie.

1re FAMILLE.

OXYGÈNE, SOUFRE, SÉLÉNIUM, TELLURE, ET LEURS COMBINAISONS AVEC L'HYDROGÈNE ET ENTRE EUX.

OXYGÈNE.

De γεννάω ὀξύ, *j'engendre l'acide.*

Découvert par Priestley le 1er août 1774.

SYNONYMES : Air vital, air du feu.

O = 8. Cet équivalent représente 1 vol.
Densité rapportée à l'air 1,1056. Poids du litre 1gr,429.
Densité rapportée à l'hydrogène ou poids atomique 16. Formule atomique O (1).
On n'a pas réussi à le liquéfier.
Propriété caractéristique. — Il ne brûle pas, mais il fait brûler énergiquement les autres corps. C'est le type des corps comburants.

28. **État naturel. Préparation.** — L'oxygène est le corps le plus répandu dans la nature. Il forme plus du tiers de l'écorce terrestre. Il constitue le cinquième du volume de l'air, les 8/9 du poids de l'eau. Il entre dans la composition de tous les tissus végétaux et animaux.

On peut le retirer d'une foule de substances riches en oxygène : le nitre, le permanganate de potasse, le bichromate de potasse, le bioxyde de barium, en fournissent beaucoup et ont été employés dans des circonstances données; mais on ne le prépare guère aujourd'hui qu'avec l'oxyde de manganèse et le chlorate de potasse.

Emploi du bioxyde de manganèse. — Ce minéral, connu sous les noms de *peroxyde de manganèse* ou même de *manganèse*, est assez commun dans la nature.

Après l'avoir réduit en petits grains, on l'introduit dans une cornue en grès de manière à la remplir aux 2/3 (*fig.* 25). On y adapte un tube à dégagement qui plonge par son autre extrémité dans une terrine ou une cuve à eau, sous un tét percé sur lequel on place les éprouvettes ou les flacons pleins d'eau destinés à recueillir le gaz. La cornue, suspendue et fixée dans le laboratoire d'un four à réverbère, est portée lentement au rouge. On ne recueille l'oxygène qu'après avoir perdu 1 à 2 litres de gaz, car les

(1) *Voir l'article où* l'on traite de la composition de l'eau (page 55 et suiv.).

premières portions sont presque exclusivement formées de l'air de l'appareil.

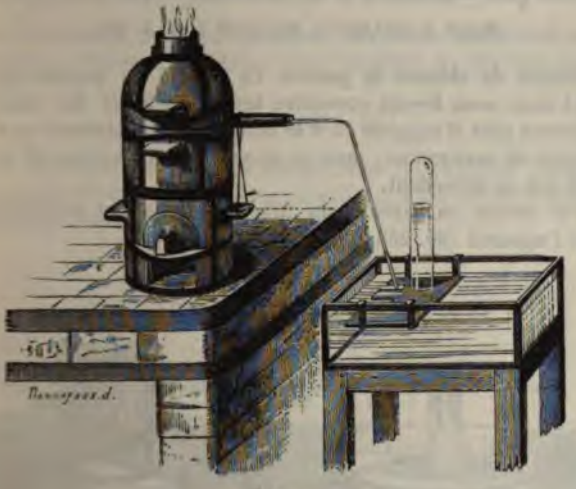


Fig. 25.

Le bioxyde de manganèse renferme toujours de l'eau; celle-ci, vaporisée par la chaleur, donne au gaz un aspect nuageux, mais ce trouble disparaît bientôt.

Cette substance renferme aussi le plus ordinairement du carbonate de chaux, et alors l'oxygène est souillé d'une petite quantité d'acide carbonique. Pour obtenir de l'oxygène exempt de ce gaz, il suffirait de le forcer à passer, au sortir de la cornue, dans un flacon laveur contenant une solution de potasse ou de soude.

Le résidu de la réaction est un oxyde rougeâtre de manganèse qui renferme les 2/3 de l'oxygène du bioxyde.

Par suite, la réaction s'exprime par l'égalité :

$$MnO^2 = O^{\frac{2}{3}} + Mn\ O^{\frac{4}{3}}$$

ou bien, pour éviter les fractions,

$$3\ (MnO^2) = O^2 + Mn^3O^4.$$

Le bioxyde de manganèse, *chauffé dans* un vase en verre avec de l'acide *sulfurique concentré, fournirait*, non plus le tiers,

mais la moitié de l'oxygène qu'il renferme. Le prix de l'acide sulfurique, la nécessité de faire usage de vases en verre, rendent ce procédé plus dispendieux et moins commode que le précédent :

$$MnO^2 + SO^3,HO = MnO,SO^3 + O + HO.$$

Emploi du chlorate de potasse. Ce sel est un produit artificiel dont nous ferons connaître les propriétés et les usages. Il fournit plus d'oxygène et il le donne plus rapidement que le bioxyde de manganèse, mais ce moyen de préparation est plus cher que le précédent.

Une cornue en verre et un tube à dégagement constituent tout l'appareil (*fig.* 26).

Fig. 26.

On chauffe peu en ayant soin de disposer les charbons latéralement à la cornue.

Le chlorate fond, puis il se trouble par le dégagement des bulles de gaz qui partent de tous les points du liquide fondu.

Bientôt ce dégagement devient moins actif, et la matière s'épaissit à la surface. Ce phénomène doit être évité ; il tient à ce que le chlorate non décomposé a fixé une certaine quantité de l'oxygène mis en liberté et a formé un sel plus oxygéné, le perchlorate de potasse, qui est moins fusible que le chlorate. Si la cornue était chauffée seulement par le fond, il se formerait une croûte de perchlorate qui ne laisserait plus d'issue à l'oxygène, ce gaz presserait sur le fond de la cornue et en amènerait la rupture. Le chlorate fondu s'écoulerait dans le feu, et, comme il déflagre *sur les charbons*, l'opérateur risquerait d'être blessé.

Cette réaction s'exprime par l'égalité

$$2(KO, ClO^5) = KO, ClO^7 + KCl + O^4.$$

On l'évitera en chauffant les parois latérales et en élevant davantage la température; alors tout l'oxygène du chlorate sera chassé :

$$KO,ClO^5 = KCl + O^6.$$

Pour déterminer combien 1 kilogramme de chlorate dégage d'oxygène en poids et en volume, il suffit de faire un calcul semblable aux précédents :

$$KO,ClO^5 = 122,5.O^6 = 48.$$

$$\frac{122,5}{48} = \frac{1000^{gr}}{x}\ x = \frac{48000}{122,5} = 392\ gr.$$

Ces 392 gr. représentent $\frac{392}{1,492} = 274$ litres d'oxygène.

La décomposition du chlorate est singulièrement facilitée par la présence de certains corps tels que l'oxyde de cuivre, les oxydes du manganèse, le sesquioxyde de fer etc.; avec $\frac{1}{30}$ d'oxyde de fer la réaction est tellement brusque qu'il peut en résulter une explosion. Ces matières ne fournissent pas d'oxygène, leur mode d'action est inconnu. On dit qu'elle agissent par leur *présence*, mais il est clair que cette expression n'explique pas le rôle qu'elles jouent dans le phénomène; elle rend simplement compte de la nécessité de leur présence. Le mieux est de mêler le chlorate avec le tiers ou la moitié de son poids de bioxyde de manganèse, et de chauffer avec précaution, car, à certains instants, le dégagement se produit avec une grande violence.

Il est un composé, nommé le chlorure de chaux, qui renferme un acide oxygéné de chlore, l'acide hypochloreux ClO. La solution de ce corps chauffée avec des traces de peroxyde de cobalt, dans un tube en verre ou dans un ballon, dégage de l'oxygène pur :

$$CaO, ClO + Ca\,Cl = 2\,Ca\,Cl + O^2.$$

Le peroxyde de cobalt reste inaltéré comme les oxydes de manganèse, de fer et de cuivre dans la préparation précédente, et il peut servir indéfiniment.

29. **Propriétés de l'oxygène.** — *Ce gaz* est dépourvu d'*odeur, de saveur et de couleur. Il a résisté* à toute tentative de

liquéfaction. Il est un peu plus soluble dans l'eau que l'hydrogène; 1 litre d'eau à 0° dissout 41 centimètres cubes de ce gaz. Un litre d'alcool en dissout 280 centimètres cubes.

Propriétés chimiques. — Ce gaz possède comme l'hydrogène des affinités puissantes, mais elles sont de nature tout à fait opposée; il est le type des corps comburants, comme l'hydrogène est le type des corps combustibles. Suspendons à un fil de fer un fragment de charbon de bois allumé par son extrémité, et introduisons-le dans l'oxygène : aussitôt il s'embrase dans toute sa masse. Avec l'hydrogène il donne de l'eau dès qu'on en approche un corps porté au rouge. Enflammez une bougie, une allumette, soufflez-les de façon qu'il reste quelques points incandescents, et plongez-les dans une éprouvette d'oxygène : vous les verrez se rallumer avec énergie; la bougie, l'allumette sont essentiellement des composés de carbone et d'hydrogène.

Fig. 27.

L'oxygène s'unit énergiquement aux autres combustibles; du soufre, du phosphore embrasés, placés dans une petite coupelle en terre et introduits dans un flacon d'oxygène, brûlent avec intensité, le premier avec une flamme bleue, le second avec un éclat éblouissant (*fig.* 27).

Si, après avoir opéré ces combustions, on introduit de la teinture de tournesol dans les flacons, celle-ci se colore faiblement en rouge dans le vase où le charbon a brûlé, plus vivement dans le produit de la combustion du soufre, et elle prend avec le composé du phosphore la teinte *rouge pelure d'oignon* qui est l'indice d'un acide fort. En conséquence les métalloïdes donnent des acides dans leur combustion.

Les métaux brûlent aussi dans l'oxygène. Un fil de magnésium embrasé répand dans l'oxygène une lumière très-éclatante. Il en est de même du fer; mais, comme il est moins combustible, on suspend à son extrémité un petit fragment d'amadou qui, allumé avant l'introduction dans le gaz, s'y embrase et échauffe le fer à un point suffisant pour qu'il brûle lui-même. Le zinc, le cuivre, etc., s'oxydent également dans l'oxygène en jetant un vif éclat. Dans toutes ces combustions il ne se forme pas d'acide, *mais des bases* ou des corps neutres. C'est là le meilleur carac-

tère chimique pour distinguer les métalloïdes et les métaux.

Nous ferons une autre remarque. La combustion qui, de toutes, a dégagé la plus vive chaleur, a été la moins brillante, c'est celle de l'hydrogène. L'éclat de l'oxydation du fer, du magnésium, et du phosphore est au contraire éblouissant.

Ces exemples et une foule d'autres mènent à cette conclusion que l'éclat et la chaleur d'une flamme sont sans aucune liaison, et que la lumière tient à ce que la flamme renferme des corps solides qui sont portés au rouge. L'eau produite dans la combustion de l'hydrogène est une vapeur, tandis que l'oxyde de fer, l'oxyde de magnésium, et l'acide phosphorique sont des substances solides.

Combustions vive et lente. — Nous avons dans les lignes précédentes employé indistinctement les deux mots, *combustion* et *oxydation*. Le premier doit être compris dans une acception plus large; il y a combustion non-seulement lorsqu'un corps se combine avec éclat avec l'oxygène, mais encore toutes les fois que deux substances s'unissent avec chaleur et lumière. Ainsi, quand de l'antimoine, jeté dans le chlore, y prend feu, on dit que l'antimoine brûle dans le chlore.

Il est des oxydations qui ont lieu sans dégagement de chaleur lumineuse, telles sont l'oxydation du fer qui produit la rouille, le changement de l'alcool en vinaigre, la respiration : on dit que ce sont des combustions lentes.

30. **Théorie de la combustion. Respiration.** — L'oxygène est un des éléments de l'air. C'est lui qui est le principe des combustions lentes et vives qui se réalisent dans ce milieu; or il est clair que cette découverte ne pouvait être faite avant que l'oxygène eût été connu. C'est à Lavoisier qu'on doit la théorie de la combustion et de la respiration, et la démonstration de ce point capital que l'une et l'autre sont deux manifestations différentes du même phénomène. Il montra par l'introduction de la balance dans toutes ses recherches que l'oxygène se fixe sur le combustible, et que le produit brûlé pèse exactement ce que pèsent le combustible et l'oxygène.

Avant lui, on supposait qu'un corps en brûlant perd une partie de sa matière que l'on appelait le *phlogistique*, et l'on admettait qu'au moment où le corps brûlé régénère ses éléments, il reprenait le phlogistique perdu. Il est clair que cette théorie tomba le jour où Lavoisier montra que le produit d'une combustion, *un oxyde par exemple*, pèse plus que le métal ou *l'élément duquel il provient.*

La respiration est une combustion lente. L'oxygène ne peut être remplacé par aucun autre corps dans la respiration. La dose de ce gaz, dans l'air, est d'un cinquième environ; sa proportion ne peut pas diminuer beaucoup sans qu'il y ait danger, car M. Leblanc a établi que la respiration est fort gênée dans une atmosphère contenant encore 15 à 16 pour 100 d'oxygène.

Suivant M. Regnault, la dose de ce gaz pourrait croître sans danger : ayant placé pendant 20 heures divers animaux dans des atmosphères artificielles contenant de 35 à 95 0/0 d'oxygène, il a vu la respiration se faire sans malaise apparent.

On admet que l'oxygène se fixe sur les globules du sang, aux poumons, sans s'y combiner (M. Fernet), et que ce gaz entraîné dans le torrent de la circulation reste disponible jusqu'aux capillaires où se produisent les phénomènes de combustion.

On a peu de renseignements sur les variations de l'oxygène, absorbé dans l'état pathologique. On sait seulement que l'exhalation de ce gaz peut descendre jusqu'à 1 et monter jusqu'à 8 pour 100 dans certains cas (1).

Dès que Priestley eut découvert l'oxygène il songea aux applications thérapeutiques de ce gaz, car il dit :

« Cet air serait particulièrement salutaire aux poumons dans « certains cas de maladie, lorsque l'air commun ne suffirait pas « pour en évacuer assez promptement l'effluve putride. »

Il en inhala, et il lui sembla que sa poitrine se trouvait singulièrement dégagée et à l'aise. Ces essais ne conduisirent pas à une application sérieuse, non plus qu'un grand nombre d'autres dus à une foule d'expérimentateurs. Morozzo annonça que l'oxygène ramenait à la vie les animaux asphyxiés, et par suite qu'on pourrait l'employer dans les cas d'asphyxie. Ingenhousz, attribuant les fièvres à l'existence d'un air putride, proposa des inhalations d'oxygène dans le traitement de ces maladies, Chaussier imagina des appareils pour ramener à la vie, au moyen de l'oxygène, les enfants nouveau-nés asphyxiés et les noyés, et il préconisa l'emploi de ce gaz dans la phthisie, surtout au début de cette maladie.

Ces essais appelèrent l'attention des médecins, et vers 1781 beaucoup d'entre eux considérèrent l'oxygène comme un spécifique contre la phthisie pulmonaire. Les expériences de Chaptal et surtout celles de Fourcroy démontrèrent qu'il n'en était mal-

(1) On traitera de la respiration avec grands détails dans la Chimie biologique.

heureusement rien. Onze phthisiques furent traités sous les yeux de ce dernier. D'abord un mieux se produisit, la respiration était plus large, la toux diminuait ; mais bientôt le mal s'accéléra d'une façon anormale, et une fièvre menaçant de devenir inflammatoire obligea de renoncer au traitement.

Ces expériences conduisirent à une exagération inverse ; on en conclut que l'oxygène était un corps irritant, délétère, malgré des expériences de Lavoisier et de Seguin qui leur avaient permis de conclure que l'oxygène pur est sans action nuisible sur l'économie, et que les animaux n'absorbent pas plus d'oxygène lorsqu'ils sont placés dans ce gaz que dans l'air. MM. Regnault et Reiset reprirent cette étude en s'entourant de toutes les précautions imaginables, et leur travail confirma pleinement les recherches de Lavoisier et de Seguin. L'irritation remarquée par certains expérimentateurs tient probablement à quelques impuretés de l'oxygène, au chlore, par exemple, que l'on rencontre souvent dans le gaz préparé avec le chlorate de potasse.

Dans ces temps derniers, MM. Demarquay et Leconte ont entrepris des recherches sur l'action thérapeutique de l'oxygène, et ils en ont conclu que ce gaz appliqué sur des plaies provoque peu de douleurs, et amène ultérieurement une réaction plus ou moins vive ; qu'il peut être injecté dans des cavités muqueuses ou séreuses sans amener d'accidents ; qu'il peut être respiré longtemps à la dose de 20 à 40 litres par jour, et qu'il jouit de la propriété de remonter les forces, d'exciter l'assimilation et de développer l'appétit. D'après ces auteurs, les inhalations d'oxygène produisent de merveilleux effets sur les personnes affaiblies et débilitées et sur les tempéraments lymphatiques et scrofuleux ; ce serait un médicament utile pour combattre la chlorose, l'anémie, la chloroanémie, et en général tous les états pathologiques produits par un défaut d'oxygène dans le sang. Dès 1851, M. Bouchardat, ayant constaté un abaissement de 1° ou 2° dans la température des glucosuriques fortement atteints, a fait respirer de l'oxygène à des diabétiques qui en ont éprouvé, paraît-il, de bons effets. Le Dr Paul a employé au palais de l'Exposition l'inhalateur de M. Limousin avec un plein succès pour ramener à la vie un homme asphyxié dans le sous-sol d'un restaurant.

Aujourd'hui, la pratique médicale, s'appuyant sur ces recherches, accueille l'oxygène *avec une certaine* faveur, et M. Limousin, *pharmacien à Paris, a établi dans* son officine une salle

d'inhalation, et imaginé un inhalateur dont nous allons donner la description. Il n'y a que trois ans que ses appareils fonctionnent : la première année le débit n'atteignit pas 100 litres par jour, aujourd'hui il dépasse 700 litres (*fig.* 28).

Fig. 28.

L'appareil inhalateur se compose d'un sac en caoutchouc, et d'un flacon laveur fonctionnant à la manière d'un narghilé.

On introduit dans un sac en caoutchouc la quantité de gaz oxygène, pur ou mélangé d'air, qu'on veut faire respirer.

Le malade introduit dans sa bouche l'espèce de bout de pipe qui termine l'appareil. On ouvre le robinet, le gaz s'échappe à travers l'eau du flacon, et se rend dans la bouche à chaque mouvement d'inspiration.

Ce mouvement arrivé à son terme, on comprime entre le pouce et l'index le tube en caoutchouc au-dessous de l'embouchure, pour empêcher le gaz de s'échapper et de se perdre. Le malade retient alors un instant dans l'intérieur des poumons le gaz inspiré et le rejette doucement quand le mouvement d'expiration vient à se produire. On continue ainsi jusqu'à ce que le

soit complétement vide. Il faut avoir soin, au moment de piration, de retirer le tube de la bouche.
n opérant de cette manière, on laisse toujours entrer dans poumons, en même temps que l'oxygène, une petite quantité r atmosphérique qui pénètre par les fosses nasales. Si l'on lait, dans certains cas particuliers, respirer le gaz complète- ıt pur, il suffirait de se pincer le nez de manière à empêcher roduction de l'air.

OXYGÈNE ALLOTROPIQUE OU OZÔNE.

l. Les personnes, à peu de distance desquelles a éclaté la lre, disent avoir ressenti une odeur particulière qui se rap- he de celle du soufre ou de quelques métaux que l'on frotte. e même odeur se remarque encore lorsqu'on tourne vive- t une machine électrique.
1 1840, M. Schönbein constata que l'oxygène, recueilli au positif de la pile, possède cette odeur très-développée lorsque ctrode est en platine, en or, ou en un autre métal inoxi- e. Ce savant resta indécis sur la nature de ce gaz; ce pou- être, soit un corps nouveau, soit un suroxyde d'hydrogène. mma ce corps ozône, de ὄζω, je sens.

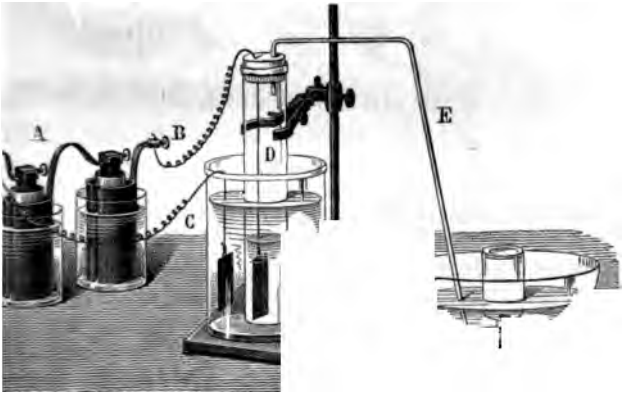


Fig. 29.

Le procédé de la pile est le plus commode des moyens de arer l'ozône. Voici *comment on peut opérer* (*fig.* 29) :
, *B, 2 éléments de pile.*

C, vase contenant 5 volumes d'eau mélangés à 1 volume d'acide sulfurique. On refroidit ce vase en l'entourant d'eau froide.

D, tube ouvert par le bas, fermé en haut par un bouchon à l'émeri dans lequel sont fixés un fil de platine communiquant avec le pôle positif de la pile, et un tube à gaz E. L'oxygène se dégage par ce tube, on le recueille sur de l'eau pure dans des flacons bouchés à l'émeri.

L'hydrogène se dégage à l'électrode négative placée dans le vase C et se perd dans l'air.

Le gaz recueilli est loin d'être pur, c'est de l'oxygène ne contenant guère que $\frac{1}{100}$ d'ozône.

2° Du phosphore qui s'oxyde lentement dans l'air humide, amène la transformation partielle de l'oxygène de cet air en ozône (*fig.* 30).

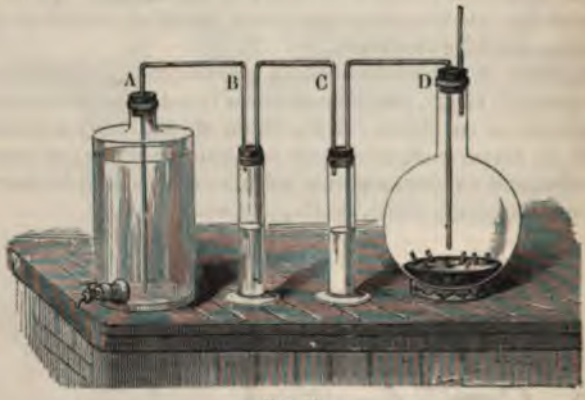


Fig. 30.

A, flacon aspirateur plein d'eau.

B, éprouvette contenant de l'iodure de potassium et de l'amidon dissous dans l'eau.

C, éprouvette renfermant de l'eau destinée à retenir les vapeurs phosphoreuses.

D, grand ballon où sont des bâtons de phosphore à demi plongés dans l'eau.

Lorsqu'on ouvre le robinet de l'aspirateur l'air extérieur entre dans le ballon par le tube ouvert, lèche la surface du phosphore et s'ozonise partiellement : une partie de cet ozône s'unit au phosphore pour former de l'acide phospho-*reux; le reste de* ce gaz échappe à la combinaison, et est en-

traîné par l'aspiration dans les éprouvettes placées à la suite.

On constate également la production d'ozône lorsque l'essence de térébenthine et d'autres corps abandonnés à l'air humide s'y oxydent. Aussi est-il probable que l'oxygène, pour se combiner aux autres corps, doit avoir été préalablement ozôné.

Qu'est-ce que l'ozône? c'est de l'oxygène modifié. En effet, MM. Marignac et de la Rive d'une part, et MM. Becquerel et Fremy de l'autre, ont montré que l'oxygène pur, préparé par une méthode quelconque, soumis à l'influence d'un grand nombre d'étincelles électriques dans un vase en verre hermétiquement clos, fournit de l'ozône, et que, si l'on absorbe cet ozône, l'oxygène restant en fournit une nouvelle quantité. Comment donc absorber l'ozône sans enlever l'oxygène? Il suffit d'agiter le gaz avec du mercure ou de l'argent métallique qui, sans action sur l'oxygène, s'unissent rapidement à l'ozône pour donner les oxydes AgO^2, HgO, ou mieux d'introduire dans le gaz une solution d'iodure de potassium. L'oxygène n'agit pas sur ce composé tandis que l'ozône met l'iode en liberté. Comme l'iode libre donne avec l'amidon un composé bleu et que cette réaction est d'une extrême sensibilité, ce moyen permet de déceler des traces d'ozône dans de l'oxygène.

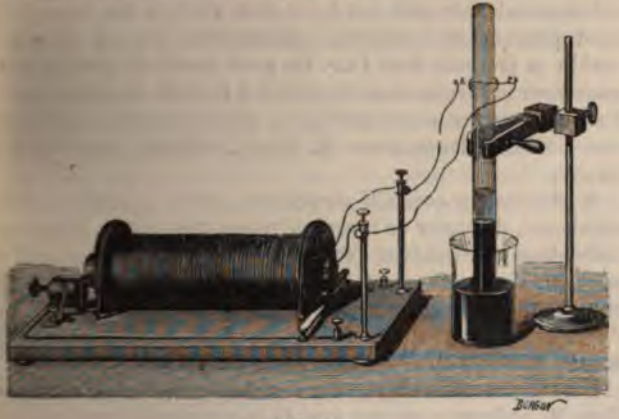


Fig. 31.

On agite le gaz avec une solution d'iodure de potassium mêlée à une solution d'amidon, ou bien on introduit dans le gaz une bande de papier qu'on a *préalablement* imprégnée d'une solution *d'iodure, puis d'une solution* d'amidon (*fig.* 31).

Lorsque, à l'imitation de MM. Becquerel et Fremy, on fait passer une série d'étincelles électriques dans de l'oxygène pur enfermé sur une solution mixte d'iodure de potassium et d'amidon, on voit ce liquide bleuir et le gaz disparaître à la longue parce que l'ozône, absorbé au fur et à mesure par l'iodure, est soustrait à l'action décomposante de la chaleur. Il est donc incontestable que l'ozône est de l'oxygène modifié.

Propriétés. — L'ozône commence à se transformer en oxygène dès la température de 100°. Il se détruit entièrement à 237°. L'ozône est un oxydant d'une extrême énergie : il oxyde le chlore, le brome, l'iode et l'azote, ce dernier est changé en acide azotique AzO^5. Une lame d'argent noircit en donnant le bioxyde AgO^2.

Le liége, le caoutchouc, les matières organiques en général sont oxydées et désorganisées par l'ozone.

Ozone atmosphérique. Son action sur l'économie. — Puisque les étincelles électriques, l'oxydation des essences ozonisent l'oxygène, il s'en forme évidemment dans l'air, et comme l'ozone s'unit à l'azote directement, nous trouvons dans ce fait une explication de la présence des vapeurs nitriques en petite quantité dans l'atmosphère.

Comme l'ozone est un agent d'une activité considérable, il est vraisemblable qu'il doit jouer dans l'air un rôle important ; c'est pourquoi de nombreux expérimentateurs ont cherché à établir sa présence dans l'air. On avait fondé de grandes espérances sur le bleuissement du papier à l'iodure de potassium et à l'amidon (papier ozonométrique) ; mais les vapeurs nitreuses, une lumière intense même (M. Clocz), suffisent pour bleuir ce papier.

M. Houzeau a conseillé d'employer, outre le papier ioduro-amidonné, du papier de tournesol rouge, peu coloré, plongé ensuite dans une solution d'iodure de potassium. On conçoit en effet que l'ozone chassant l'iode, et formant de la potasse, ce papier se teinte en bleu. On a objecté que les vapeurs nitreuses de l'air pouvaient aussi décomposer l'iodure de potassium et former un corps alcalin, le nitrite de potasse.

Pour lever tous les doutes sur l'existence réelle de l'ozone dans l'air, M. Andrews a montré que de l'air atmosphérique non calciné, qui bleuit le papier ioduro-amidonné, cesse de le colorer lorsqu'on le force à passer dans un tube chauffé à 260°. Or, de l'air contenant du chlore ou des composés nitreux reste actif sur le papier ioduro-amidonné, même après la calcination de cet air.

M. Schönbein a fait connaître récemment un nouveau réactif

de l'ozone; c'est le protoxyde de thallium. Un papier imbibé d'une solution de ce corps reste sans se colorer lorsqu'on le soumet à l'action de l'oxygène ordinaire, et des vapeurs nitreuses, et se brunit dans un mélange artificiel d'oxygène et d'ozone en se changeant en peroxyde TlO^3. Exposé à l'air atmosphérique à côté du papier ioduro-amidonné, il brunit dans les circonstances où ce dernier bleuit. La sensibilité du papier à l'oxyde de thallium est moindre que celle du papier ioduré. On la rend plus grande en l'humectant avec de la teinture de gaïac.

Si l'ozone fait régulièrement partie de notre atmosphère il doit, en vertu de son pouvoir éminemment oxydant, agir sur les matières oxydables, et détruire notamment les substances d'odeur désagréable, inconnues encore dans leur nature, qui résultent de la putréfaction des matières organiques azotées, car l'expérience directe a montré que l'ozone artificiel les décomposait.

Il n'est pas douteux que ces miasmes soient malsains; par conséquent l'ozone est un agent de purification de l'atmosphère.

Son action sur l'organisme est énergique, car une souris succombe quand on lui fait respirer une faible quantité de ce corps. Comme certaines maladies paraissent tenir à l'introduction d'animalcules dans les voies respiratoires, on comprend que l'absence de l'ozone dans l'air puisse déterminer ou faciliter le développement de ces maladies, car les infusoires sont tués par l'ozone.

Inversement, il est possible que ce corps prenne naissance dans l'air en plus forte proportion dans certaines circonstances, lorsque par exemple l'atmosphère est chargée d'électricité, et que cette substance soit la cause de certaines épidémies. Suivant M. Schönbein, l'atmosphère serait très-riche en ozone après de fortes chutes de neige.

D'après M. Bœlckel, l'ozone produirait, à forte dose, une action mortelle sur le poumon. Si la dose est plus faible il amène des bronchites et des pneumonies; le sang des animaux morts à la suite de ces inhalations est noirâtre, et très-riche en fibrine.

Lorsque l'oxygène s'ozonise il se contracte (MM. Andrews et Tait, M. Soret). Si, à l'exemple de M. Andrews, on ozonise l'oxygène non plus au moyen des étincelles, mais par des décharges obscures, la contraction peut atteindre jusqu'à $\frac{1}{12}$ du volume de l'oxygène. L'ozone est donc de l'oxygène condensé. Les dernières expériences de M. Soret portent à conclure que la densité de *l'ozone est une fois et demie* celle de l'oxygène, *soit 1,658.*

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

On en connaît deux :
Le protoxyde d'hydrogène ou l'eau, HO;
Le bioxyde d'hydrogène ou l'eau oxygénée, HO^2.

EAU.

HO = 9; cet équivalent représente 2 volumes.
L'eau est formée de 2 vol. d'H et d'1 vol. d'O condensés en 2 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 0,622.
Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule 18.
Formule moléculaire, H^2O.
L'eau bout à 100° sous la pression de 76^{cm}, elle fond à 0°.
Propriétés saillantes. — C'est le corps neutre par excellence, le dissolvant le plus général.

État naturel. — L'eau joue un rôle immense dans la nature. Elle couvre les quatre cinquièmes de la terre. Elle forme environ les trois quarts du corps des animaux. Elle est absolument indispensable à l'existence des végétaux et des animaux.

32. **Composition.** — Cavendish reconnut en 1781 que l'hydrogène donne de l'eau lorsqu'il brûle. Watt en conclut que l'eau est formée d'hydrogène et de phlogistique (1783). Dans la même année Lavoisier donna la véritable explication de l'expérience de Cavendish en disant : l'eau est un composé d'hydrogène et d'oxygène (*fig.* 32).

Fig. 32.

Lavoisier a prouvé que l'eau est formée d'hydrogène et d'oxygène par la synthèse et par l'analyse. Ces expériences auxquelles prirent part Monge, Chaptal et la plupart des savants de l'époque, sont remarquables au point de vue qualitatif; mais elles laissent à désirer quantitativement parlant, parce qu'à cette époque on ne connaissait pas le moyen de dessécher les gaz et que l'humidité altérait les résultats pondéraux.

Le procédé synthétique, dont Lavoisier fit usage, fut la combinaison des deux gaz mesurés avec soin sous l'influence des étincelles électriques.

La méthode analytique dont il se servit fut la décomposition de la vapeur d'eau par le fer chauffé au rouge.

Pour déterminer la composition de l'eau on recourt maintenant aux procédés suivants.

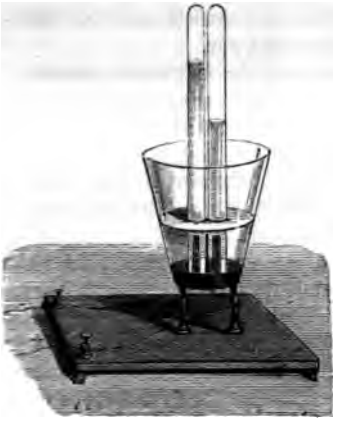


Fig. 33.

Analyse de l'eau par la pile. — On place dans un voltamètre de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et on y dirige le courant électrique que donnent 4 à 6 éléments Bunsen (*fig.* 33).

Un gaz se dégage sur chaque fil polaire. Au pôle zinc (négatif) le volume est double du gaz recueilli au pôle charbon (positif).

Le gaz le plus abondant brûle avec la flamme faible qui caractérise l'hydrogène. L'autre jouit de la propriété distinctive de l'oxygène : il rallume une bougie, ou une allumette n'ayant plus que quelques points en ignition.

On ajoute un peu d'acide sulfurique à l'eau parce que celle-ci n'est pas conductrice de l'électricité; après l'expérience on retrouve tout cet acide sulfurique inaltéré.

Ce sont deux physiciens anglais, Nicholson et Carlisle, qui firent les premiers l'expérience de la décomposition de l'eau, en 1800. Ce moyen d'analyse ne présente pas une grande rigueur en raison de diverses *circonstances, et notamment* de la forma-

tion d'une certaine quantité d'eau oxygénée, et de la solubilité variable de l'oxygène et de l'hydrogène dans l'eau.

33. **Synthèse de l'eau en volumes.** — L'oxygène et l'hydrogène se combinent avec une extrême facilité. Que l'on introduise un corps porté au rouge dans un flacon renfermant un mélange de un volume du premier gaz et de deux volumes du second, et ils se combinent instantanément avec explosion. Il convient de n'agir que sur un vase en verre fort, de 200 centimètres cubes au maximum, et de l'entourer d'un linge parce que le vase risque d'être brisé. Ce procédé n'est pas susceptible de précision.

Il en est de même de celui qui consisterait à combiner l'oxygène et l'hydrogène au moyen du platine spongieux. Pour faire cette expérience il suffit d'introduire un petit fragment d'éponge de platine dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène. On voit d'abord le platine rougir, et presque aussitôt une vive explosion annonce la combinaison des deux gaz.

L'incandescence du métal résulte de sa grande porosité. Il condense les gaz avec une énergie telle que sa masse est portée au rouge, et c'est la chaleur rouge qui détermine la combinaison.

L'étincelle électrique se prête au contraire à cette synthèse avec rigueur et facilité, mais l'opération doit être faite dans les appareils spéciaux appelés *eudiomètres*.

La méthode eudiométrique a été sinon inventée, du moins perfectionnée par Gay-Lussac et de Humboldt, et c'est à leur travail exécuté en 1805 que la science est redevable de la connaissance de la véritable composition de l'eau en volumes, car leurs prédécesseurs n'avaient pas employé des procédés assez parfaits pour conclure de leurs expériences que l'eau est formée précisément de deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène.

Eudiomètre de Volta. — C'est un tube en verre fort (*fig.* 34), terminé en haut et en bas par une monture en laiton munie d'un robinet et d'un entonnoir. La garniture supérieure porte de plus un pas de vis dans le fond de l'entonnoir, et une petite tige latérale en laiton séparée de la monture par un tube en verre rempli de mastic.

On mesure un volume d'oxygène, puis deux volumes d'hydrogène dans un tube gradué, et on les fait passer dans l'eudiomètre empli d'eau. La mesure doit être faite au niveau de l'eau, de

façon que la pression soit la même à l'intérieur du tube que dans l'atmosphère.

Fig. 34.

Quelquefois on se sert d'une jauge ou d'un petit tube que l'on remplit une fois d'oxygène, et deux fois d'hydrogène.

Lorsque l'eudiomètre est ainsi préparé, on fait passer une étincelle électrique, au moyen d'un électrophore, d'une machine électrique, ou de tout autre appareil. Quand l'étincelle arrive dans le mélange, un éclair le sillonne, les gaz se dilatent, et soudain ils disparaissent à l'état d'eau.

Pour s'assurer de la disparition du gaz, on ouvre le robinet supérieur, et on constate qu'il ne monte dans le tube qu'une bulle ou deux. *Ces traces de gaz ne* devraient pas exister ; elles *proviennent de ce que, au moment où* les gaz sont annihilés su-

bitement, une petite quantité d'air est extraite de l'eau et se réunit à la partie supérieure de l'eudiomètre.

La synthèse serait tout à fait exacte sur la cuve à mercure (*fig.* 35).

Fig. 35.

L'eudiomètre de Gay-Lussac est un tube en verre très-épais, dont le fond est bouché par une tige de fer solidement fixée au tube, et dont l'orifice est terminé par une garniture en fer se fermant au moyen d'un bouchon à vis ou par une soupape s'ouvrant de bas en haut.

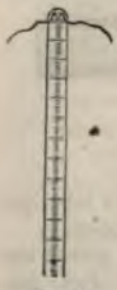


Fig. 36.

L'eudiomètre de Mitscherlich est un simple tube gradué, de petit calibre, dans les parois supérieures duquel sont soudés deux fils très-fins de platine, ayant leurs extrémités très-voisines sans se toucher cependant, et recourbés afin de faciliter le nettoyage du tube (*fig.* 36).

Après avoir acquis la preuve par cette expérience que 2 volumes d'hydrogène s'unissent intégralement avec 1 volume d'oxygène, pour former de l'eau, on peut vérifier ce résultat par deux autres expériences faites, l'une avec excès d'hydrogène, l'autre avec excès d'oxygène.

Soient 10 centimètres cubes d'hydrogène,
et 10 — — d'oxygène,
placés dans un eudiomètre.

Après le passage de l'étincelle, on trouve un résidu de 5 centimètres cubes qui sont formés d'oxygène pur.

A-t-on au contraire mélangé 15 centimètres cubes d'hydrogène à 5 centimètres cubes d'oxygène, il reste 5 centimètres cubes d'hydrogène pur.

34. Il nous reste à chercher combien il se forme de volumes de vapeur d'eau quand on combine deux volumes d'hydrogène à un volume d'oxygène, et à vérifier les lois de Gay-Lussac sur la simplicité des volumes des gaz qui se combinent (20).

La méthode est très-simple : il suffit d'entourer le tube eudiométrique d'un manchon en verre maintenu à une température supérieure à 100°, de façon que l'eau formée reste en vapeur.

On constate dans cette expérience que 2 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'oxygène pour former 2 volumes de vapeur d'eau.

On déduira de cette synthèse la composition pondérale de l'eau, en ajoutant au poids de 2 volumes d'hydrogène celui de 1 volume d'oxygène.

La double densité de l'hydrogène est $2 \times 0{,}069 = 0{,}1386$
La densité de l'oxygène..... $= 1{,}1056$
$1{,}2442$

Ce nombre 1,244 est en effet le double de la densité de la vapeur d'eau, car cette densité est représentée par 0,622.

Le rapport

$$\frac{0{,}1386}{1{,}1056} = \frac{1}{8}$$

Donc l'hydrogène et l'oxygène constituent l'eau dans le rapport de 1 à 8 en poids.

35. **Synthèse pondérale de l'eau.** — La difficulté, que présentent la mesure et la pesée des gaz, ne permet d'établir la composition de l'eau que d'une manière approximative par les méthodes précédentes. Comme la connaissance exacte de cette composition est une des notions les plus importantes de la chimie, M. Dumas s'est proposé de déterminer, par une méthode synthétique pondérale, rigoureuse, le rapport de l'hydrogène et de l'oxygène dans l'eau.

Principe. — On dirige de l'hydrogène pur sur un poids connu d'oxyde de cuivre, et on pèse l'eau produite ainsi que le cuivre,

$$H + CuO = Cu + HO.$$

Berzélius et Dulong avaient déjà employé cette méthode.

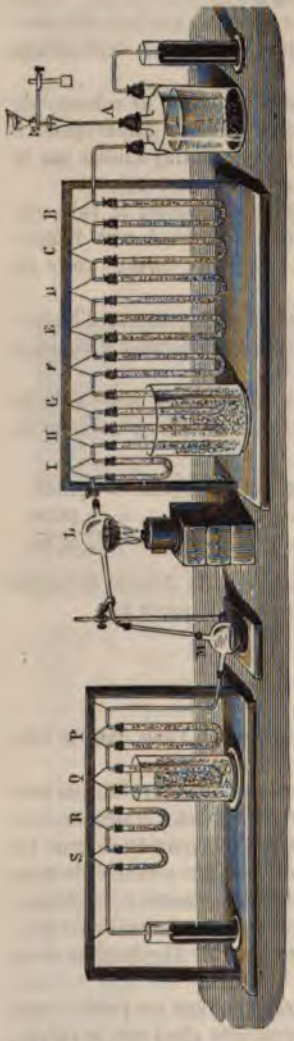


Fig. 37.

Procédé de M. Dumas (*fig.* 37). — A. Flacon producteur d'hydrogène contenant du zinc et de l'eau.

B. Tube en U, renfermant des fragments de verre, mouillés par une dissolution de nitrate de plomb, afin de retenir l'acide sulfhydrique.

C. Tube en U, contenant du sulfate d'argent, pour retenir l'hydrogène arsénié et l'hydrogène phosphoré.

D. Tube contenant, dans la première branche, une solution de potasse concentrée, et dans la seconde, de la potasse solide. E, F. Tubes renfermant de la potasse en fragments. Ces trois tubes arrêtent les carbures d'hydrogène et la majeure partie de l'eau.

G, H. Tubes refroidis contenant de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique, divisés par des fragments de pierre ponce.

I. Tube *témoin* contenant de l'acide phosphorique. Son poids ne doit pas varier pendant l'expérience, ce qui prouve que la dessiccation de l'hydrogène était parfaite.

L. Ballon en verre très-peu fusible, muni de deux robinets, contenant l'oxyde de cuivre.

On chauffe ce ballon, on y dirige de l'air sec pour chasser l'humidité que peut contenir l'oxyde de cuivre, on y fait le vide, et on le pèse.

Ce ballon est fixé à des appareils destinés à condenser l'eau produite. Ces appareils, pesés avec soin, se composent : d'un récipient en verre M, de deux tubes en U, contenant, le premier de la potasse solide, le second de la pierre ponce mêlée à de l'acide phosphorique, d'un tube témoin R, rempli de pierre ponce mêlée à de l'acide phosphorique.

La réduction exige dix ou douze heures. Quand elle est terminée, on laisse refroidir l'appareil dans le courant d'hydrogène, puis on fait passer un courant d'air au moyen d'un aspirateur plein d'eau, séparé du tube R par un tube S renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

On procède alors aux pesées. Le vase L est pesé vide d'air; la différence entre son poids avant et après l'expérience indique la quantité d'oxygène qui existe dans l'eau formée, et l'augmentation de poids des vases suivants fait connaître cette quantité d'eau. Les nombres obtenus conduisent à :

$$\left.\begin{matrix} 11{,}11 & \text{d'hydrogène} \\ 88{,}89 & \text{d'oxygène} \end{matrix}\right\} 100{,}00$$

36. **Théorie moléculaire ou atomique.** — Dalton, après avoir découvert la loi des proportions définies (11), formula les propositions suivantes : Les poids atomiques des divers corps sont différents. Les proportions définies suivant lesquelles ils se combinent représentent les poids relatifs de leurs atomes. Lorsque Gay-Lussac eut établi (20), en 1808, que les gaz se combinent suivant des rapports extrêmement simples en volumes, il montra qu'en appliquant au gaz l'hypothèse de Dalton, leurs densités devaient être proportionnelles aux poids de leurs atomes ou à des multiples simples de ces poids. Quelques années après, Avogrado en 1811, Ampère en 1814, frappés de la simplicité des lois qui régissent les gaz, émirent sur leur constitution des idées dont voici la substance :

Les gaz sont constitués par des particules extrêmement petites, maintenues par la chaleur à une distance telle les unes des autres que toute attraction mutuelle (*affinité ou cohésion*) cesse d'exister. Ces particules ne sont pas les atomes, ce sont des groupes d'atomes sécables par les agents chimiques : nous leur avons donné (21) le nom de *molécules*. Tous les gaz, simples et composés, placés dans les mêmes circonstances de température et de pression, renferment *dans un même volume le même nombre de molécules.*

Tel est le fondement de la théorie moléculaire. Considérons

l'eau; elle résulte de l'union de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène : on admet qu'elle est formée de 2 atomes d'hydrogène pour 1 atome d'oxygène. Dès lors la formule est H^2O.

Prenons le poids de l'atome d'hydrogène pour unité; il est clair que les 2 atomes d'hydrogène pèseront 2 et que l'atome d'oxygène pèsera le double de l'équivalent, 16. C'est ici que la notation en atomes se sépare de la notation en équivalents, car si, dans l'un et l'autre système, H = 1, il n'y a que 1 d'hydrogène dans l'eau lorsqu'on fait usage des formules équivalentes, tandis qu'il y a 2 d'hydrogène si l'on se sert des formules atomiques.

Il est évident que 18 est la plus petite quantité d'eau susceptible d'exister à l'état de liberté, car on ne peut pas concevoir une quantité d'eau plus petite que celle qui est formée par 2 atomes d'hydrogène et 1 atome d'oxygène : 18 est le poids moléculaire de l'eau. Comme cette quantité occupe le double du volume occupé par 1 d'hydrogène (34), on dit que la molécule d'eau représente 2 volumes de vapeur. La molécule de gaz ammoniac (50), de gaz chlorhydrique (80), et de la presque totalité des gaz occupe également un volume double de celui de 1 d'hydrogène : on exprime ce fait en disant que la *molécule des corps représente* 2 *volumes de vapeur*. Il est cependant des exceptions à cette règle, et parmi elles nous citerons l'acide sulfurique monohydraté, le perchlorure de phosphore (91) et divers sels ammoniacaux.

Les atomes de l'oxygène, de l'azote, du chlore, etc., occupent le même volume que l'atome d'hydrogène, mais la vapeur du phosphore (p. 180), celle de l'arsenic (p. 196) renferment sous le même volume deux fois plus d'atomes que les gaz précédents.

Si, au lieu de rapporter les densités à l'air, on les rapportait à l'hydrogène, comme on le fait pour les atomes, les poids moléculaires se confondraient avec le double des densités, et les poids atomiques avec les densités, sauf les exceptions signalées plus haut et quelques autres.

Pour ramener à l'hydrogène la densité des gaz rapportée à l'air, il faut la multiplier par 14,44, parce que la densité de l'air est 14,44 relativement à celle de l'hydrogène; de sorte que, pour avoir le poids moléculaire d'un corps, il n'y a qu'à mutiplier par 28,88 sa densité de vapeur rapportée à l'air; et pour avoir le poids atomique, sauf les exceptions, il faut multiplier cette densité par 14,44.

Considérons l'oxygène :

Sa densité rapportée à 1 d'hydrogène sera

$$1{,}105 \times 14{,}44 = 16.$$

Par suite, 16 est le poids de l'atome d'oxygène, si 1 est le poids de l'atome de l'hydrogène ; et 32, poids de 2 volumes d'oxygène, est le poids de la molécule de l'oxygène.

La densité de la vapeur d'eau est 0,622 par rapport à l'air.

Sa densité, par rapport à 1 d'hydrogène, sera

$$0{,}622 \times 14{,}44 = 9.$$

Et 18, poids de sa double densité, représentera le poids de la molécule de l'eau, si 1 est le poids de l'atome d'hydrogène.

Si l'on admet ces densités rapportées à l'hydrogène on aura le poids du litre d'un gaz quelconque en multipliant le poids du litre d'hydrogène $0^{gr},0896$ par la densité de ce gaz. Ainsi,

$0^{gr},089 \times 16$ ou $1^{gr},429$ = le poids du litre d'oxygène.

En résumé, la composition de l'eau peut être exprimée par les diverses manières suivantes :

En centièmes { 11,11 d'hydrogène, / 88,89 d'oxygène, / 100,00.

En équivalents { H = 1, / O = 8, / 9.

En volumes { 2 volumes d'hydrogène / 1 volume d'oxygène } condensés en 2 volumes.

En molécules { 2 atomes d'hydrogène pesant 2 / 1 atome d'oxygène pesant 16 / 18 poids de la molécule d'eau.

Le poids de cette molécule correspond à 2 volumes de vapeur.

L'atome de l'hydrogène se confond avec son équivalent.

L'atome de l'oxygène est le double de son équivalent.

La molécule de l'eau est le double de son équivalent.

On donne le nom de corps *diatomique* à l'oxygène et à tous les corps qui, comme lui, se combinent à 2 atomes d'hydrogène.

Afin d'éviter toute confusion nous représenterons l'atome de l'oxygène, 16, par un O barré, Θ.

Un chimiste français, *mort jeune encore*, après avoir accompli de *nombreux et de brillants travaux*, Gerhardt, a montré que

tous les corps de la chimie pouvaient être ramenés à quatre ty pes. L'eau est le plus important d'entr'eux, car son groupe co tient les bases, les acides, les sels, les alcools, les éthers, etc c'est-à-dire le plus grand nombre des corps.

Tous peuvent être envisagés, en effet, comme de l'eau da laquelle la moitié ou la totalité de l'hydrogène est remplac par des corps simples, ou par des corps composés, appelés r *dicaux*, qui jouent le rôle de corps simples.

Les formules atomiques peignent ces faits :

L'eau a pour formule..... $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$;

La potasse anhydre..... $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$;

La potasse hydratée..... $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$;

L'acide azotique anhydre..... $\left.\begin{matrix}(Az\ O^2)\\(Az\ O^2)\end{matrix}\right\}O$;

L'acide azotique monohydraté. $\left.\begin{matrix}(Az\ O^2)\\H\end{matrix}\right\}O$;

L'éther ordinaire..... $\left.\begin{matrix}(C^2\ H^5)\\(C^2\ H^5)\end{matrix}\right\}O$;

L'alcool..... $\left.\begin{matrix}(C^2H^5)\\H\end{matrix}\right\}O$.

Ces analogies sont à peu près incontestées aujourd'hui. Po les représenter dans la notation en équivalents il est indispe sable de doubler la formule de l'eau, c'est-à-dire de la rep senter par le symbole

$$H^2\ O^2 = 4 \text{ vol.}$$

Moyennant cette convention on arrive à des formules ana gues pour les composés nommés plus haut.

L'eau étant

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

La potasse anhydre se représente par $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O^2$;

— hydratée..... $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O^2$;

L'acide azotique anhydre..... $\left.\begin{matrix}(Az\ O^4)\\(Az\ O^4)\end{matrix}\right\}O^2$;

L'acide azotique monohydraté..... $\left.\begin{matrix}(Az\ O^4)\\H\end{matrix}\right\}O^2$;

L'éther..... $\left.\begin{matrix}(C^4\,H^5)\\(C^4\,H^5)\end{matrix}\right\}O^2$;

L'alcool..... $\left.\begin{matrix}(C^4\,H^5)\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

Lorsqu'on n'a pas de moyen chimique pour déterminer l'équivalent d'un dérivé de l'eau, on prend pour équivalent la quantité qui occupe le même volume que $H^2\,O^2$ en vapeur ($H^2\,O^2$ occupe le même volume que H^2), ce qui revient à dire, que pour avoir l'équivalent d'un corps, on le réduira en vapeurs, à une température donnée, et on le comparera à l'hydrogène (H^2) à la même température. L'équivalent a toujours la même signification dans les corps organiques parce que telle est la base sur laquelle on établit leurs formules.

37. **Propriétés physiques.** — L'eau se présente à nous sous les trois états. Elle est liquide à la température ordinaire de nos climats; elle se solidifie à l'époque des froids, et constitue la glace; c'est la vapeur de l'eau qui s'échappe des vases où l'eau est en ébullition.

Au moment où l'eau se change en glace, elle se dilate, et sa densité n'est que de 0,916, celle de l'eau étant 1; cela revient à dire que 916^{cc} d'eau forment 1000^{cc} de glace. Personne n'ignore cette légèreté relative, parce que chacun sait que la glace flotte à la surface des eaux. Cette dilatation explique la rupture des canaux des plantes, des tuyaux de plomb qui servent de conduites d'eau pendant les gelées : aussi doit-on toujours entourer de paille les plantes herbacées ou les tuyaux d'eau au moment des froids. La force d'expansion de l'eau qui se gèle est assez considérable pour faire éclater les tubes en fer forgé les plus résistants, les bombes les plus épaisses.

La glace n'est pas un corps amorphe, elle forme de petits cristaux qui, vus au microscope, se présentent en prismes hexagonaux réunis en étoiles.

La glace fond à un point que l'on prend par convention pour le zéro des thermomètres Réaumur et centigrade. Elle absorbe pour changer d'état une quantité de chaleur nécessaire et suffisante pour élever d'un degré 79 fois son poids d'eau liquide; on exprime ce fait en disant que la chaleur latente de fusion de l'eau est de 79 unités de chaleur.

La glace fondue ne se dilate pas en s'échauffant; elle se contracte jusqu'à ce qu'elle ait atteint la température de + 4°, et à partir de ce point elle *se dilate : on traduit* ce phénomène en disant *que l'eau présente à 4° un maximum* de densité.

L'eau, chauffée dans un vase ouvert à la pression ordinaire (760^{mm}), bout à 100°, et comme l'eau absorbe, pour que ce changement d'état ait lieu, la quantité de chaleur qui élèverait d'un degré un poids d'eau liquide 540 fois plus grand, on dit que la chaleur latente de vaporisation de l'eau est de 540 unités de chaleur.

La densité de la vapeur d'eau est 0,622.

L'eau, jetée dans un vase maintenu à quelques degrés au-dessus de 100°, entre immédiatement en ébullition et disparaît. Si le vase est chauffé au-dessus de 171°, l'eau ne bout pas, contrairement à ce que l'on aurait pensé ; elle ne fait que s'évaporer lentement. Cela tient à ce que l'eau ne touche pas en réalité ce vase. Elle en est séparée par une mince couche de vapeur qui l'isole du corps chaud : un thermomètre placé dans ce liquide marque une température inférieure à 0°. L'eau dans ces conditions forme sur la surface métallique un sphéroïde; laisse-t-on refroidir le métal, l'eau entre en ébullition, quand la température du vase est abaissée vers 171°, parce que le contact a lieu.

L'eau liquide est incolore sous une faible épaisseur, elle n'a ni odeur ni saveur.

L'eau est l'agent de dissolution des substances minérales le plus général et le plus employé.

Elle est le véhicule des aliments, le dissolvant des principes du sang et des autres liquides animaux, l'agent qui propage et équilibre la chaleur dans tout le corps. Elle donne aux membranes la souplesse, l'élasticité et la perméabilité sans laquelle les organes ne pourraient pas remplir leur rôle.

Diffusion. — Lorsqu'on met en contact deux solutions du même sel différemment concentrées, la liqueur la plus étendue cède de l'eau à celle qui est plus concentrée qui lui fournit du sel, et cet échange se continue tant que l'équilibre n'est pas établi. Cette diffusion s'accompagne quelquefois d'une décomposition : ainsi le bisulfate de soude NaO HO, $2SO^3$, formé de deux éléments très-inégalement diffusifs, se scinde en sulfate neutre NaO, SO^3, et en acide sulfurique SO^3 HO.

Endosmose, colloïdes, cristalloïdes, dialyse. — Nous renvoyons à la physique pour la théorie de ces phénomènes.

Lorsqu'on place entre deux liquides une cloison poreuse, telle qu'une membrane animale, du papier trempé dans l'acide sulfurique, un vase de pile, il se produit un échange. M. Graham a fait de cette question une étude très-remarqua-

ble. Il y a des corps très-diffusibles; ce sont les substances cristallisées dont la solution ne présente pas de viscosité : de là le nom de *cristalloïdes* donnée à ces corps. Les substances dont les solutions sont visqueuses, qui ne cristallisent pas, ne sont pas diffusibles; on les appelle *colloïdes*. L'acide silicique, l'alumine, le peroxyde de fer, les gommes, les matières gélatineuses amylacées, tannantes, albumineuses, extractives sont dans ce cas. Les organes des animaux sont imbibés et remplis surtout de matières colloïdes.

38. **Propriétés chimiques.** — L'eau rendue conductrice est facilement décomposée par le courant électrique en ses deux éléments (*fig.* 33).

Il en est de même de la chaleur. On supposait que cette destruction exigeait une température de 2000°; M. H. Sainte-Claire Deville a montré qu'elle avait lieu déjà à 1200°, mais qu'elle n'était que partielle, et il a donné le nom de *dissociation* à cette décomposition partielle. Ce fait est plus difficile à constater qu'on ne serait tenté de le croire parce que les deux éléments se recombinent dans les parties moins chaudes de l'appareil. Pour le démontrer, M. H. Deville a fait usage de l'appareil suivant (*fig.* 38).

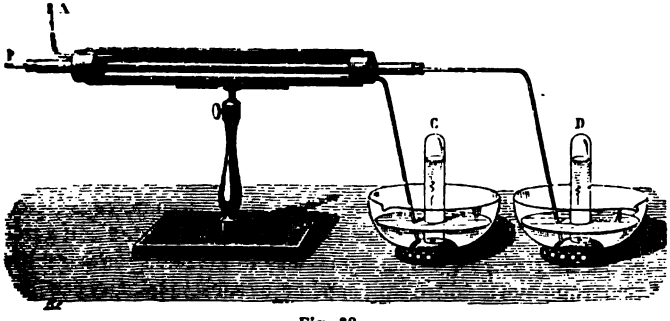


Fig. 38.

De l'eau arrive en vapeur dans un tube en terre poreuse, tandis qu'un courant d'acide carbonique pénètre dans un tube en porcelaine qui entoure le premier. Ce système de deux tubes concentriques est chauffé vers 1200°. L'hydrogène se diffuse plus fortement que l'oxygène dans l'acide carbonique à travers le tube poreux, de sorte que si l'on recueille en D le gaz du tube intérieur ce sera principalement de l'oxygène et de l'acide carbonique aspiré à travers les pores de la terre, tandis que les

gaz du tube extérieur recueillis en C seront surtout de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

On reconnaîtra facilement les deux gaz à leurs caractères ordinaires après les avoir agités avec une solution de potasse ou de soude qui absorbera l'acide carbonique.

L'eau est décomposée par le chlore et les corps de la deuxième famille,

$$Cl + HO = HCl + O,$$

par le carbone et par la plupart des métalloïdes.

Presque tous les métaux absorbent son oxygène à des températures variables et mettent l'hydrogène en liberté,

$$K + 2HO = KO,HO + H.$$

Ainsi l'eau est décomposée dans maintes circonstances.

Elle se forme, au contraire, dans un grand nombre d'autres, lorsque, par exemple, on prépare le fer réduit

$$Fe^2O^3 + H^3 = Fe^2 + 3HO.$$

D'autres fois, enfin, l'eau se combine aux corps, et elle forme de véritables composés chimiques qu'on appelle les *hydrates*. L'eau est remarquable en ce qu'elle s'unit indifféremment aux acides et aux bases, ce qui lui a fait donner le nom de corps *indifférent;* ainsi l'eau, jetée sur de l'acide phosphorique et sur de la chaux, s'y combine avec un vif dégagement de chaleur.

39. **État naturel de l'eau.** — L'eau des mers, vaporisée par les vents et par le soleil, forme les nuages qui se condensent dans les régions froides et qui tombent en pluie ou en neige.

La neige fondue forme une eau qui est presque de l'eau pure, et qui ne renferme pas de gaz en dissolution. M. Boussingault a remarqué que le goître était endémique sur les plateaux des Cordillières où l'on boit exclusivement des eaux provenant de la fonte des neiges.

C'est en raison des influences fâcheuses de l'eau non aérée qu'on introduit de l'air dans l'eau distillée, provenant de la condensation des machines, qui sert à la boisson des équipages sur mer.

L'eau des pluies entraîne à la surface de la terre une certaine quantité des principes qu'elle rencontre dans l'air. Ce sont *principalement* les gaz de l'air, du carbonate et du nitrate d'ammoniaque, et des poussières minérales et organiques.

M. Peligot a trouvé dans un litre d'eau de pluie,

Oxygène.....	$7^{cc},4$
Azote.....	15,1
Acide carbonique.	0,5.

Les eaux s'infiltrent dans le sol, et en dissolvent les principes solubles. Par conséquent, ces principes varieront en nature et en quantité avec la constitution du sol; ainsi l'eau de la Seine qui coule à travers des terrains calcaires renferme, même à peu de distance de sa source, de la chaux en quantité notable, tandis que le Rhône, qui court jusqu'à Lyon sur un lit de granit, arrive à cette ville très-peu chargé d'éléments minéraux.

L'eau n'est pas d'autant meilleure pour l'alimentation qu'elle est plus pure, car certains corps et notamment la chaux sont indispensables à la constitution des végétaux et des animaux, et ils ne peuvent pénétrer dans leurs organes que par les aliments et par l'eau. M. Boussingault a constaté, en pesant et analysant la nourriture d'un jeune porc, que l'eau qui servait à son alimentation lui avait cédé 350 grammes de chaux en trois mois.

Un excès de chaux rendrait l'eau d'une digestion difficile, et nuirait à son emploi pour les usages domestiques et industriels.

Outre la chaux, les eaux potables renferment de très-petites doses de silice, de magnésie, d'oxyde de fer, de sels alcalins, d'iode, de matières organiques, etc.

Une eau est *potable* et de bonne qualité lorsquelle contient par litre moins de 5 décigrammes de matières minérales, lorsque ces matières sont presque exclusivement calcaires, et qu'elle renferme de 20 à 50^{cc} de gaz. De plus, elle doit être limpide, fraîche en été, non glacée en hiver, et peu chargée de principes organiques; les eaux de source sont seules propres à remplir ces dernières conditions.

Une eau ne renfermant que ces sels, mais contenant une proportion un peu plus forte de sels calcaires et magnésiens, sera dite *crue* ou *lourde*.

On appelle *eaux minérales* celles qui renferment des matières susceptibles d'une action thérapeutique.

Les principales sont :

Les eaux gazeuses,
— alcalines,
— salines,
— *ferrugineuses*,
— *sulfureuses*.

Enfin certaines eaux doivent leur action thérapeutique plutôt à leur température plus ou moins élevée, qu'aux principes qui y sont contenus; on les désigne plus spécialement par le nom

d'eaux *thermales*.

Les gaz, contenus dans les eaux potables, sont beaucoup plus riches en acide carbonique que les gaz de l'eau de pluie. M. Peligot a trouvé dans un litre d'eau de Seine,

Oxygène.....	$10^{cc},1$
Azote.....	21, 4
Acide carbonique.	22, 6
	$54^{cc},1$

Le gaz carbonique provient de l'intérieur de la terre et résulte de la décomposition des matières végétales et animales qui s'opère incessamment dans les premières couches du sol. Ce gaz joue un rôle important, car le carbonate de chaux est le principe calcaire le plus utile dans les eaux et ce sel n'est soluble dans l'eau qu'à la condition qu'elle renferme un excès d'acide carbonique. Prenez de l'eau de chaux, versez-y de l'eau de Seltz : aussitôt du carbonate de chaux se précipite insoluble; ajoutez un excès d'eau de Seltz, ce sel se dissout.

L'eau renferme aussi de la chaux à l'état de sulfate quand elle coule sur du gypse, CaO SO^3 3HO, comme dans le bassin de Paris. Les eaux gypseuses sont beaucoup moins bonnes que les eaux carbonatées.

Pour reconnaître la présence de la chaux dans une eau on y verse de l'eau de savon ou mieux de l'oxalate d'ammoniaque. Plus il y a de chaux, et plus le précipité blanc qui se forme est abondant.

Si la chaux est à l'état de carbonate, elle fournira un dépôt par l'ébullition, et elle fera virer au rose ou au violet la couleur jaune de la teinture de campêche.

On reconnaît la présence des sulfates dans une eau en y versant une dissolution d'un sel de baryte (chlorure, nitrate). Il se forme un précipité blanc *insoluble* dans les acides.

Une eau sera dure ou crue quand elle contiendra plus d'un demi-gramme de carbonate de chaux par litre. Nous venons de voir que le carbonate de chaux est insoluble dans l'eau, mais qu'il se dissout dans ce liquide à la faveur de l'acide carbonique, qui se rencontre toujours en plus grande quantité dans les eaux de source et de rivière que dans l'eau de pluie, parce que le sol

renferme constamment de l'acide carbonique, provenant, soit des couches inférieures du sol, soit des végétaux qui se décomposent. Lorsqu'une eau renferme plus d'un demi-millième de carbonate de chaux elle se trouble par suite de l'expulsion de l'acide carbonique. Aussi ces eaux carbonatées, placées dans une chaudière à vapeur, l'incrustent-elles rapidement. Leur séjour prolongé à l'air suffit pour chasser l'acide carbonique; c'est pourquoi les tuyaux des eaux d'Arcueil s'incrustent et se bouchent peu à peu; c'est aussi pour cette raison que les eaux de St-Allyre en Auvergne déposent sur les divers objets qu'on y plonge une couche compacte de calcaire qui les minéralise extérieurement.

Si la proportion de sulfate de chaux dépasse 20 centigrammes elle sera dure, et appelée séléniteuse.

L'eau des puits de Paris est dans ce cas, aussi forme-t-elle dans l'eau de savon un caillot blanc qui consomme du savon sans produire d'action détersive, et forme-t-elle sur les légumes un dépôt dur que la cuisson n'amollit pas.

40. **Essais hydrotimétriques** (ὕδωρ, *eau*; τιμή, *valeur*; μέτρον, *mesure*). — MM. Boutron et Boudet ont donné une méthode, dite *hydrotimétrique*, au moyen de laquelle on apprécie rapidement d'une façon approximative la quantité de sels calcaires, magnésiens et terreux qui existe dans une eau.

Le principe de cet essai est le suivant : Agitez quelques gouttes d'une solution alcoolique de savon avec de l'eau distillée, une mousse persistante se produira à la surface de cette eau. Faites le même essai avec une eau contenant des sels, la mousse tombera aussitôt; elle ne persistera que lorsque le savon aura précipité tous les oxydes métalliques. Il est clair qu'alors, on aura non-seulement précipité les bases, mais encore on aura pu mettre un excès d'eau de savon; néanmoins, en opérant avec précaution, on pourra n'en pas mettre un excès sensible, car il suffit de 1 décigramme de savon pour produire une mousse persistante dans 1 litre d'eau.

Les appareils nécessaires à cet essai se composent : 1° d'un flacon, bouché à l'émeri, portant un trait circulaire, et le chiffre 40 à une hauteur telle qu'il y ait 40^{cc} d'eau dans le flacon à ce point, 2° d'une burette graduée d'une façon particulière dans laquelle on introduit jusqu'au trait supérieur une solution alcoolique de savon titrée. Cette liqueur, que l'on achète toute prête dans le commerce, contient une quantité de savon telle que chaque degré de la burette *indique environ 1* décigramme de savon, ou *1 centigramme de sels par litre* d'eau.

1° On verse de l'eau à essayer dans le flacon, jusqu'au trait 40, on y ajoute peu à peu la solution de savon qui est dans la burette, on agite après chaque addition, et on s'arrête au moment précis où la mousse ne disparaît pas.

On lit alors le chiffre marqué sur la burette au point où la solution affleure à ce moment. Supposons que ce soit le trait 18 : cela signifie que l'eau consomme en pure perte par litre 18 décigrammes de savon ordinaire, ou qu'elle contient *environ* par litre 18 centigrammes de sels calcaires, magnésiens ou terreux.

On peut même avoir, par les opérations suivantes, une idée de la nature des sels terreux contenus dans cette eau.

2° On fait bouillir 100^{cc} de cette eau pendant 20′, on laisse refroidir, on ramène au volume de 100^{cc} avec de l'eau distillée, on filtre et on fait un second essai : la quantité d'eau de savon consommée prouve qu'il y a de la chaux ou d'autres bases terreuses, à un autre état que le carbonate et donne un aperçu de la quantité de ces matières.

3° On précipite l'eau naturelle par l'oxalate d'ammoniaque, et on filtre pour séparer la chaux. L'essai de ce liquide, donne une idée de l'existence et de la quantité des sels des bases autres que la chaux.

Il doit être bien entendu que cette méthode ne constitue pas un procédé d'analyse quantitative exact. Néanmoins elle rend des services, car elle permet de constater si une eau de source ou de rivière est potable ou dure, surtout si l'on a soin de faire *comparativement* l'analyse d'une eau reconnue de bonne qualité.

Autres matières contenues dans les eaux. — On avait attribué la maladie du goître à la présence de la magnésie dans l'eau parce que les eaux des vallées des Alpes, où le goître est endémique, sont toutes magnésiennes. Mais telle n'est pas la cause de cette triste maladie; en effet, les eaux de Rhodez sont beaucoup plus magnésiennes que celles de la vallée de l'Isère. D'ailleurs l'eau de l'Ourcq renferme, par litre, plus d'un décigramme de sels de magnésie, et l'eau de Seine en contient des proportions notables.

L'eau des puits de Paris renferme du chlorure de sodium en quantité notable. On s'assurera de la présence des chlorures dans l'eau en y versant du nitrate d'argent; il se forme un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans l'acide nitrique.

Eau de Seine prise à Bercy.		*Eau de puits de Paris.*	
T = 24°. H = 766^{mm}.			
Acide carbonique.....	16^{cc},2		
Oxygène.....	3, 9		
Azote.....	12, 0		
Silice.....	0^{gr},0244	Silice.....	traces
Alumine.....	0, 0005		
Sesquioxyde de fer....	0, 0025		
Carbonnate de chaux..	0, 1655	Carbonate de chaux....	0^{gr},0898
Carbonate de magnésie.	0, 0034	Sulfate de magnésie....	0, 5514
Sulfate de chaux.....	0, 0269	Sulfate de chaux.....	1, 3521
Chlorure de sodium...	0, 0123	Chlorure de sodium....	0, 0944
Sulfate de potasse.....	0, 0050		
Azotate de soude.....	0, 0094		
Azotate de magnésie....	0, 0052	Chlorure de magnésium.	0, 0598
	0^{gr},2544		2^{gr},1475
(M. H. Sainte-Claire Deville.)		(MM. Payen et Poinsot.)	

Une eau chargée de matières organiques est trouble, et elle se putréfie. La putréfaction enlève l'oxygène de cette eau qui devient insalubre et irrespirable pour les animaux. On reconnaît la présence de ces substances au moyen du chlorure d'or qui donne un dépôt brun d'or métallique. Si on soupçonnait qu'une eau contint une proportion un peu forte de matières organiques, on s'en assurerait en en évaporant 100^{cc} environ, et en mouillant le résidu avec de l'acide sulfurique, au moment où la dessication se termine : les corps organiques noircissent. Pour les doser on évapore à sec un poids ou un volume connu de cette eau; on pèse le résidu séché à 120° et on le grille. La différence de poids ne donne pas exactement les matières organiques parce qu'il y a des carbonates qui se détruisent; mais on évitera cette perte en rechauffant la capsule vers 120° après avoir mouillé le résidu avec quelques gouttes d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque.

41. **Purification des eaux.** — On enlèvera le carbonate de chaux d'une eau, soit en la faisant bouillir, soit en l'agitant avec quelques fragments de chaux vive qui précipiteront l'acide carbonique en excès à l'état de carbonate de chaux. On débarrassera une eau de sulfate soluble en y versant une solution de carbonate de soude tant qu'il se fait un précipité.

En général on purifiera une eau en y ajoutant de l'eau de baryte qui précipitera *la presque totalité* des matières étrangères.

Les eaux douces, les eaux minérales, l'eau de mer, se prêtent facilement à la préparation de l'eau pure. Il suffit de les distiller. L'appareil ordinaire est en cuivre étamé à l'intérieur (*fig.* 39).

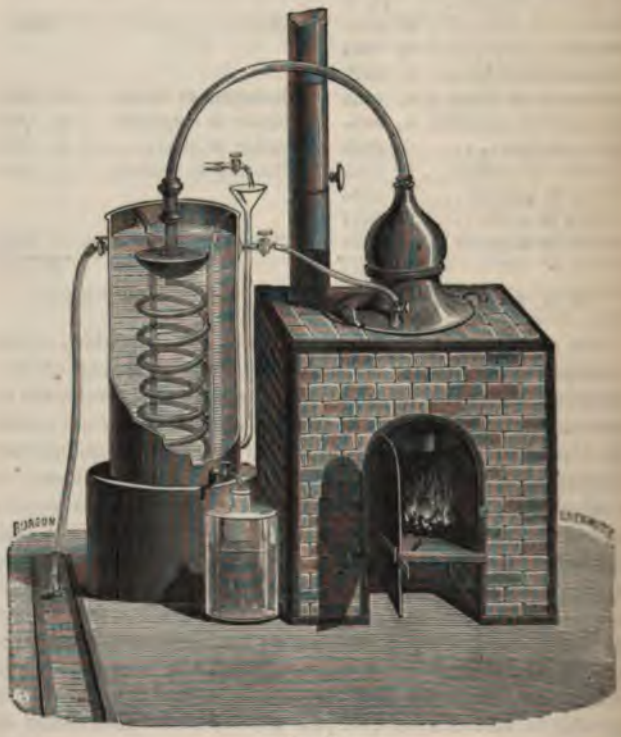


Fig. 39.

Il se compose d'une chaudière, nommée cucurbite, d'un dôme qui recouvre ce vase, d'un tube qui conduit les vapeurs dans un serpentin entouré d'un manchon plein d'eau froide. L'eau est recueillie à la partie inférieure du serpentin dans des flacons.

Il ne faut pas pousser la distillation jusqu'à la fin, car les eaux, l'eau de mer surtout, renferment du chlorure de magnésium qui se décompose à près de 100° et dégagent de l'acide *chlorhydrique*.

A bord des navires on n'emporte plus d'eau douce. On distille l'eau de mer ou on recueille l'eau distillée provenant de la condensation des machines à vapeur.

L'appareil le plus usité sur mer est l'appareil Normandy. est formé de disques superposés, communiquant par des tubes contournés et placés dans un bain de vapeur à une pression quelque peu supérieure à celle de l'air.

L'eau salée en parcourant ces tubes dégage de la vapeur qui se mêle à de l'air amené par un tube communiquant avec l'atmosphère, de sorte que l'eau se trouve purifiée et aérée à la fois. Jamais l'eau ne s'évapore assez dans cet appareil pour que le sel se dépose.

Lorsque l'eau douce que l'on a à sa disposition est trouble ou saumâtre on la filtre sur du sable, des éponges ou mieux sur du charbon, qui en vertu de sa porosité absorbe les matières colorées et infectes. Mais comme ces matières s'engorgent de vase, il faut les changer ou les nettoyer par un vif courant d'eau lancé dans l'appareil.

Emplois de l'eau. — Citer les emplois de l'eau dans l'économie domestique serait chose superflue. La médecine utilise la glace comme sédatif; la vapeur d'eau en bains; l'eau liquide à l'extérieur en bains et en douches, à l'intérieur pour produire la transpiration et dissoudre les médicaments.

42. **Eaux gazeuses ou acidules.** — Le gaz acide carbonique est l'élément prédominant de ces eaux, et c'est lui qui les rend gazeuses et leur donne une saveur aigrelette. Elles sont froides, car à chaud l'acide carbonique s'échappe de l'eau. Il faut les prendre au point où elles sourdent de terre parce qu'elles perdent l'acide carbonique par la simple exposition à l'air. Elles renferment en dissolution divers sels et surtout des carbonates.

L'eau de Soultzmatt (Haut-Rhin), dont on doit une bonne analyse à M. Béchamp, renferme, par litre, $4^{gr},037$ de matières minérales parmi lesquelles on compte $1^{gr},946$ d'acide carbonique libre, $0^{gr},957$ de bicarbonate de soude, $0^{gr},431$ de bicarbonate de chaux, et $0^{gr},313$ de bicarbonate de magnésie.

L'eau naturelle de Seltz a une composition analogue, c'est-à-dire qu'elle n'est pas seulement gazeuse comme l'eau de Seltz artificielle si commune aujourd'hui.

Eaux alcalines. — Ces eaux contiennent, comme les précédentes, de l'acide carbonique et des bicarbonates, mais ce sont ces derniers qui prédominent. *Les eaux* de Vichy en sont le *type.*

Eaux de Vichy. — (Source de l'Hôpital). T = 30°,8.

1000 grammes contiennent :

Acide carbonique libre	1,067
Bicarbonate de soude	5,029
— potasse	0,440
— chaux	0,570
— magnésie	0,200
— strontiane	0,005
— protoxyde de fer	0,004
— protoxyde de manganèse	traces
Sulfate de soude	0,291
Phosphate de soude	0,046
Arséniate de soude	0,002
Chlorure de sodium	0,518
Silice	0,050
Acide borique	traces
Matières organiques	traces
	8,222

Les autres sources de Vichy renferment de 4 à 5,5 grammes de bicarbonate de soude par litre. La nouvelle source des Célestins contient 0,044 de carbonate de fer.

Ces eaux ont une réaction alcaline due au carbonate alcalin. Les eaux de Vals, d'Ems, de Cusset, de Saint-Nectaire sont dans le même cas. Les eaux d'Ems renferment beaucoup de bicarbonate calcaire; aussi, lorsqu'elles ont été abandonnées quelque temps à l'air, se recouvrent-elles d'une croûte irisée de carbonate de chaux.

Il est d'autres eaux alcalines qui doivent leur basicité non plus à du bicarbonate alcalin mais à du silicate de potasse. Ce sel provient des roches feldspathiques; (les feldspaths sont des silicates doubles d'alumine, et de potasse, de soude, de lithine, etc.). Les agents atmosphériques désagrègent ces composés et il en résulte du silicate alcalin. Ces eaux rencontrent-elles du carbonate de chaux, il se forme du carbonate alcalin et du silicate de chaux.

Eau de Plombières (source Vauquelin).

1000 grammes contiennent :

Acide carbonique libre	0,0068
Acide silicique	0,0215
Silicate de soude	0,1286
Bicarbonate de soude	0,0228
— de potasse	0,0167
— de chaux	0,0277

Sulfate de soude.....	0,1356
Chlorure de sodium....	0,0104
Fluorure de calcium....	traces
Arséniate de soude.....	traces
Matières organiques....	traces

(MM. Lefort et Jutier.)

Donc 1000gr de cette eau ne renferment que 0gr,370 de résidu fixe. On pense que la vertu curative de ces eaux est due à l'arsénic que tous les analystes y ont rencontré (1).

Eaux ferrugineuses. — Ces eaux sont de trois sortes. De quelque espèce qu'elles soient, elles jaunissent à l'air, et se troublent à la longue en déposant de la rouille dans les bassins ou dans les rigoles; elles fournissent avec le prussiate rouge un précipité bleu (bleu de Prusse), lorsqu'elles ont été concentrées, puis légèrement acidulées. Elles ont une saveur d'encre.

Elles sont généralement froides, on ne connaît guère que l'eau de Luxeuil qui soit thermale; sa température est de 35°. Cette dernière eau et beaucoup d'autres eaux ferrugineuses contiennent du manganèse.

Les plus importantes contiennent le fer à l'état de *carbonate* FeO, CO^2, dissous dans un excès d'acide carbonique; cette composition les rattache aux précédentes. Elles doivent être préférées aux eaux des deux autres espèces parce que la saveur d'encre y est masquée par le goût aigrelet de l'acide carbonique, et que la digestion en est plus facile. Le dépôt qu'elles forment dans les bassins est arsenical.

L'eau d'Orezza (Corse), l'eau de Schwalbach (Nassau), l'eau de Spa (Belgique) appartiennent à cette catégorie. Le fer y est en petite proportion; l'eau de Spa ne contient que 4 à 7 centigrammes de ce sel, M. Poggiale en a trouvé 0gr,128 dans l'eau d'Orezza, et M. Oppermann 0gr,650 dans l'eau de Soultzbach.

Ces eaux sont d'une conservation difficile parce que le carbonate n'y est retenu que par l'acide carbonique, et que ce dernier s'échappe au simple contact de l'air. Leur altération sera moins rapide si elles contiennent, outre le carbonate de fer, des bicarbonates alcalins parce que l'acide carbonique est retenu par l'alcali. L'eau de Soultzbach (Haut-Rhin) et la nouvelle source des Célestins à Vichy sont dans ce cas.

La deuxième classe d'eaux ferrugineuses renferme le fer à

(1) Nous ferons *connaître, en traitant de l'arsenic*, la manière de constater la *présence de ce corps dans les eaux.*

l'état de *sulfate*. Les eaux de Passy, d'Auteuil, de Cransac (Aveyron) sont les principales. Elles sont très-ferrugineuses.

Eau d'Auteuil... 0gr,220 sulfate de protoxyde de fer.

Eau de Cransac. { 0gr,750 » / 0gr,507 sulfate de protoxyde de manganèse.

On connaît peu de sources de cette espèce.

Eaux ferrugineuses à acides crénique et apocrénique. — L'humus, la tourbe, contiennent des acides bruns mal définis (ulmique, humique). Lorsque de l'eau rencontre du sesquioxyde de fer au milieu de terrains tourbeux, le sesquioxyde de fer est réduit à l'état de protoxyde de fer et il se forme, suivant Berzélius, deux produits acides, résultant de l'oxydation de l'humus. Ce savant a donné à ces corps les noms d'acides *crénique et apocrénique*; d'après lui, ces eaux doivent leur efficacité au crenate et à l'apocrénate de protoxyde de fer.

Berzélius a extrait ces acides en traitant les dépôts de ces eaux par de la potasse. Le crénate et l'apocrénate de potasse sont décomposés par un acide étendu qui précipite l'acide organique. L'acide crénique est jaunâtre un peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il s'oxyde à l'air en donnant l'acide apocrénique qui est brun. Les eaux de Bussang (Vosges), de Forges (Seine-Inférieure) sont des eaux de cette espèce.

Eaux de Forges (source Cardinale).

1000 grammes contiennent :

	lit.
Acide carbonique	0,225
Crénate alcalin	0gr,0020
Crénate de protoxyde de fer	0,0980
— de — manganèse.	traces
Bicarbonate de magnésie	0,0761
Sulfate de chaux	0,0400
Sulfate de soude	0,0060
Chlorure de sodium	0,0120
Chlorure de magnésium	0,0030
Alumine	0,0330
Matière organique..... non dosée.	
	0gr,2701

Eaux magnésiennes. — Elles contiennent le chlorure et surtout le sulfate de cette base.

Les eaux d'Epsom (Angleterre), de Pullna, et de Sedlitz (Bohême), doivent leurs propriétés purgatives au sulfate de magnésie.

Eau de Sedlitz.

1000 grammes contiennent : (Steiman).

	gr
Acide carbonique.....	0,450
Sulfate de magnésie...	20,810
— soude.....	5,180
— potasse.....	0,570
— chaux.... .	0,830
Chlorure de magnésium.	0,138
Carbonate de chaux....	0,760
— magnésie.	0,036
— strontiane.	0,008
Silice, alumine, fer....	0,007
	26,369

L'eau de Friederichshall doit une amertume prononcée à 4 grammes environ de chlorure de magnésium et à 5 grammes de sulfate de magnésie par litre.

Eaux sulfatées. — Les plus célèbres sont les eaux de Carlsbad, et Marienbad en Bohême. Le sulfate de soude, le carbonate de cette base et le chlorure de sodium y dominent.

La première a fourni à Berzélius

par kilogr. { 5gr,45 de principes fixes, contenant 2,58 de sulfate de soude sec.
Acide carbonique libre..... 0gr,97

La deuxième contient

par kilogr. { 8 à 10 grammes de principes fixes, renfermant 4 à 5 gr. de sulfate de soude.
2 à 3 grammes de gaz carbonique.

Ces grandes quantités d'acide carbonique libre dans les eaux sont loin d'être inactives. L'eau de Carlsbad est thermale; sa température s'élève à 73°.

Eaux chlorurées. — Le plus abondant des chlorures est le chlorure de sodium, il est accompagné par les chlorures de potassium, de magnésium et de calcium. Ces sels sont associés souvent à des proportions notables de carbonates alcalins : la source de Bourbon-l'Archambault (Allier) est dans ce cas.

D'autres fois, on y trouve des quantités plus ou moins considérables de sulfates alcalins ou calcaires. Les eaux de Bourbonne-les-Bains (Haute-Marne), de Balaruc (Hérault), de Kissingen (Bavière) sont dans ce cas. *M.* Grandeau a trouvé du rubidium *et du cæsium dans la première* de ces eaux.

Certaines de ces eaux, la dernière par exemple, sont fortement chargées d'acide carbonique.

Les eaux de Niederbronn (Bas-Rhin), de Hombourg, de Nauheim (Hesse) renferment aussi :

la première $0^{gr},8$ de chlorure de calcium,
la seconde plus de 1 pour 100 de ce sel,
la troisième près de 3 —

Ces diverses eaux contiennent de petites quantités de bromures et d'iodures alcalins ou magnésiens.

Ces eaux sont fortement chargées de sels; on en trouve 16 à 23 pour 1000 grammes dans les eaux de Hombourg, et 10 à 11 dans les eaux de Kissingen.

Le chlorure de sodium est aussi le principe le plus abondant des eaux de Bade; elles contiennent un peu de fer, leur température varie de 45° à 66°.

L'eau de mer doit être rangée dans cette classe. Elle présente une grande complexité.

1000 grammes renferment :

	Océan.	Méditerranée.
	gr	gr
Chlorure de sodium....	25,10	27,22
— potassium..	0,50	0,70
— magnésium.	3,50	6,14
Iodures, bromures.....	traces	traces
Sulfate de magnésie....	5,78	7,02
— chaux.....	0,15	0,15
Carbonate de magnésie..	0,18	0,19
— chaux....	0,02	0,01
— potasse...	0,23	0,21
	35,46	41,64

Eaux iodurées et bromurées. — Dans les eaux précédentes les iodures et les bromures sont en petite quantité, mais ces doses ne sont probablement pas insignifiantes. Le brome et l'iode jouent un rôle très-important dans d'autres eaux en raison de la forte proportion de ces corps qui s'y rencontre.

L'eau de Kreuznach renferme sur 1000 grammes :

2,6 de bromure de magnésium,
8,7 de bromure de sodium.

L'eau de Nauheim contient 7^{gr} de bromure de magnésium.

L'eau de la mer Morte en renferme $3^{gr},30$. Cette eau laisse par 1000 grammes 200 à 250 grammes de résidu solide.

L'eau de Saxon contient une forte quantité d'iodure de potassium. Il s'y trouve même de l'iode libre.

Eaux sulfureuses. — Elles doivent leur efficacité aux sulfures alcalins ou à l'acide sulfhydrique. Elles sont caractérisées par l'odeur d'œufs pourris, par la teinte noire qu'elles communiquent à une solution d'un sel de plomb, ou à du papier imbibé d'un de ces sels.

Ces eaux s'échappent des terrains primaires. Elles sont rarement froides comme celle de Labassère, le plus ordinairement thermales; telles sont les eaux sulfureuses des Pyrénées : Baréges, Luchon, Cauterets, le Vernet, Amélie-les-Bains, les Eaux-Bonnes, etc. L'eau arrive sulfureuse de l'intérieur du sol. Les eaux recueillies au griffon sont incolores et transparentes, ou à peine verdâtres; il en est comme celles de Luchon qui louchissent à l'air et se troublent légèrement par suite d'une formation de soufre très-divisé qui reste en suspension. Ce dépôt est dû à l'acide carbonique de l'air et surtout à la silice contenue dans l'eau, car ce corps ne se forme pas à l'air dans les sources qui, comme celles de Cauterets et de Baréges, ne renferment pas de silice. Celles-ci donnent à l'air du carbonate, de l'hyposulfite, du sulfate, et du polysulfure alcalin.

Quelquefois cette action de la silice s'opère dans l'intérieur du sol. Il se dégage en même temps de l'azote, des traces d'hydrogène sulfuré et de la vapeur d'eau qui est en proportion notable, quand la source est très-chaude, comme au Vernet, et l'on respire ce mélange gazeux.

On a beaucoup discuté sur le principe actif des eaux des Pyrénées. Les travaux de M. Filhol ont démontré que c'était généralement le monosulfure de sodium, aussi ont-elles une réaction alcaline. Les eaux d'Ax (Ariége) et celles de Bagnères de Luchon contiennent surtout du sulfure de calcium. On s'explique alors l'extrême altérabilité de ces eaux, car le sulfure de calcium paraît être plus facilement décomposable que le sulfure de sodium.

L'acide sulfhydrique ne se trouve pas dans ces eaux à l'état de sulfhydrate de sulfure, car elles ne dégagent par l'ébullition que des traces d'hydrogène sulfuré dû à une certaine quantité de silice qui décompose le monosulfure. De plus elles ne dégagent pas d'acide sulfhydrique en présence d'un sel neutre de manganèse, comme le ferait un sulfhydrate de sulfure.

L'acide sulfhydrique ne s'y trouve pas à l'état de liberté, car ces eaux se colorent en violet ou en bleu lorsqu'on y verse une solution de *nitroprussiate de potasse; or,* tandis qu'un liquide

contenant un sulfure alcalin se colore de ces nuances, lorsqu'on y verse du nitroprussiate, celui qui tient en dissolution de l'acide sulfhydrique libre reste sans altération apparente.

C'est là un bon caractère pour distinguer les eaux sulfureuses où le soufre existe à l'état de sulfures, de celles qui renferment l'acide sulfhydrique.

Quantité de sulfure alcalin renfermée dans 1 litre de l'eau de

	gr
Luchon.....	0,078
Labassère.....	0,045
Vernet.....	0,040
Baréges.....	0,040
Cauterets.....	0,029
Amélie-les-Bains.	0,021
Eaux-Bonnes....	0,021
Eaux chaudes...	0,006

Ces eaux ne contiennent en dissolution que 20 à 40 centigrammes de matières solides; ce sont du carbonate, du silicate, du chlorure de sodium, de la silice et une matière organique azotée appelée *barégine*.

Les rigoles où coulent ces eaux se recouvrent rapidement d'un dépôt d'une matière gélatineuse grisâtre, onctueuse et colorée par du fer, qu'on appelle la *glairine*, qui paraît n'être qu'un produit d'altération de la barégine. M. Bouis a trouvé dans cette matière de fortes quantités de silice, et un peu d'iode. Ce même chimiste a trouvé de l'acide borique dans une eau des Pyrénées, l'eau d'Olette. Les eaux dont la température n'atteint pas 50° contiennent une conferve en filaments ténus, appelée *sulfuraire* par M. Fontan.

Il est probable que les eaux précédentes doivent leur sulfure à l'action des matières organiques sur le sulfate de soude dans les profondeurs du sol. Quelquefois cette réduction des sulfates, et notamment celle du sulfate de chaux, s'opère auprès de la surface du sol; témoin l'altération de l'eau de certaines sources qui coulent dans des marécages.

Beaucoup d'eaux minérales sulfureuses se forment ainsi dans les terrains d'alluvion; ces eaux diffèrent des précédentes en ce qu'elles sont beaucoup plus riches en matières solides dissoutes.

L'eau d'Aix-la-Chapelle est une eau contenant du sulfure de *sodium, du chlorure* de sodium et divers sels de soude, de chaux,

de potasse. Elle laisse pour 1000 grammes 4 grammes environ de dépôt.

Il est enfin des eaux dont le sulfure a été décomposé dans l'intérieur de la terre par l'acide carbonique ou par un autre acide en présence de l'eau :

$$MS + CO^2 + HO = MO,CO^2 + HS.$$

Ce sulfure est celui de calcium ou de sodium. Telles sont les eaux d'Enghien, près Paris, d'Uriage (Isère), d'Aix (Haute-Savoie).

Ces eaux renferment divers sels. Celle d'Aix (Savoie) n'en fournit pas un demi-gramme, tandis que celle d'Uriage en donne plus de 10 grammes.

Pour doser l'acide sulfhydrique dans une eau sulfureuse on a recours à l'action décomposante de l'iode sur l'acide sulfhydrique,

$$HS + I = HI + S,$$

et à la coloration bleue que l'iode libre donne à l'amidon, coloration que l'iode combiné à l'hydrogène ou à tout autre corps ne produit pas. C'est Dupasquier de Lyon qui a imaginé ce procédé perfectionné par divers expérimentateurs et notamment par M. Filhol.

On commence par faire une liqueur titrée d'iode; M. Filhol la prépare en dissolvant 10 grammes d'iode pur et 12,5 grammes d'iodure de potassium pur et fondu dans une quantité d'eau convenable pour faire un litre de liqueur.

On place dans un vase en verre à fond plat 250,500, ou même 1000 centimètres cubes de l'eau si elle est peu riche en sulfures. On y ajoute une petite quantité de solution récente d'amidon et on y verse, au moyen d'une burette graduée, la solution d'iode, jusqu'au moment où la liqueur prend une teinte bleue persistante.

Supposons qu'il ait fallu 20 centimètres cubes de liquide iodé : comme l'équivalent du soufre est 16 et que celui de l'iode est 127, il est clair qu'on aura la quantité de soufre contenue dans le volume d'eau sur lequel on a opéré par une simple proportion quand on connaîtra la quantité d'iode qui est dans ces 20 centimètres cubes. Or,

1000^{cc}	contiennent	10 grammes
10	»	$0^{gr},1$
20	»	0 ,2

On posera alors

$$127 : 16 :: 0^{gr},2 : x.$$

$$\text{d'où } x = \frac{16 \times 0^{gr},2}{127}$$

Le titre obtenu est erroné lorsque l'eau renferme du carbonate ou du silicate alcalin ; on évitera cette erreur en précipitant l'acide de ces sels par le chlorure de barium.

Il est de la plus grande importance d'essayer l'eau à la source même parce que l'action de l'air change les monosulfures en un mélange de polysulfure, d'hyposulfite et quelquefois de sulfite; or, ces sels attaquent la solution d'iode comme les monosulfures.

PEROXYDE D'HYDROGÈNE.

SYNONYME : Eau oxygénée.

Substance très-facilement décomposable, singulière dans ses réactions.

43. Ce corps, découvert par Thenard en 1818, se produit dans un grand nombre de circonstances naturelles, lorsque l'eau est décomposée par la pile, lorsque le plomb, le zinc et divers métaux s'oxydent dans l'eau acidulée, lorsque de l'éther mêlé d'eau est abandonné à l'air, etc.

Pour le préparer on se sert d'ordinaire du procédé de Thenard qui consiste à traiter lentement de l'acide chlorhydrique dilué et refroidi par du bioxyde de barium en bouillie très-fine :

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2.$$

Il reste du chlorure de barium en dissolution qu'on ne peut enlever qu'à l'aide de traitements longs et délicats; mais, si l'on plonge le liquide dans un mélange réfrigérant, il se sépare une grande partie de l'eau et du chlorure de barium à l'état solide, et la liqueur décantée est formée de bioxyde d'hydrogène assez concentré et assez pur pour la plupart des expériences.

Il est préférable de traiter le bioxyde de barium par l'acide fluorhydrique étendu, parce que le fluorure de barium est insoluble. Il faut opérer dans une capsule de platine parce que l'acide fluorhydrique attaque le verre.

Le bioxyde d'hydrogène au maximum de concentration est une liqueur incolore, inodore, d'une densité égale à 1,5. S'il est *pur*, il se détruit lentement à la température ordinaire; les *acides étendus lui* donnent de la stabilité; vers 100° il se dé-

compose brusquement en oxygène et en eau. Cette réaction montre que ce corps est fort peu stable et qu'il doit être oxydant. Lorsqu'on en verse quelques gouttes dans de l'eau de baryte, de strontiane ou de chaux, il se forme des précipités nacrés de bioxydes de barium, strontium et calcium. Il transforme le sulfure de plomb noir en sulfate de plomb blanc, ce qui a fait proposer de l'employer pour blanchir les tableaux dont les couleurs au blanc de plomb ont noirci sous l'influence des émanations sulfhydriques. S'il est concentré, il oxyde l'arsenic avec flamme.

L'acide chromique et les bichromates acidulés bleuissent au contact de l'eau oxygénée en donnant de l'acide perchromique. La teinte bleue de ce corps apparaît plus intense si l'on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'éther qui dissout ce composé.

Le bioxyde d'hydrogène est susceptible de produire des phénomènes inverses des précédents, c'est-à-dire des réductions. Si on abandonne à elle-même la solution bleue d'acide perchromique en présence d'un excès d'eau oxygénée, la couleur disparaît en donnant naissance à une substance verte, qui est le sesquioxyde de chrome Cr^2O^3, et à du gaz oxygène.

L'oxyde d'argent se détruit avec explosion en présence de l'eau oxygénée, et celle-ci perd également la moitié de son oxygène qui se dégage avec celui de l'oxyde d'argent.

Le permanganate de potasse donne de même du sulfate de protoxyde de manganèse et de l'oxygène ordinaire, lorsqu'on y ajoute un peu d'acide sulfurique et d'eau oxygénée.

Agité avec de l'ozone, il le décompose en se détruisant lui-même, et le produit est de l'oxygène ordinaire,

$$\text{Ozone} + HO^2 = HO + O^2.$$

M. Schönbein, pour expliquer ces faits, admet qu'il y a dans l'eau oxygénée une variété d'oxygène active, opposée par son activité à l'ozone; il l'appelle *antozone* et la représente par le symbole Θ; il donne à l'ozone le symbole Θ. Il suppose que ces deux variétés actives de l'oxygène se combinent en se neutralisant, et que le produit de cette neutralisation est l'oxygène ordinaire.

Enfin l'eau oxygénée se décompose au contact de diverses substances sans que celles-ci absorbent l'oxygène dégagé. Dans ce cas sont le charbon, le platine, l'or, l'argent, le bioxyde de manganèse divisés; une *pincée de ces matières* ramène le bioxyde d'hydrogène *à l'état d'eau.*

On peut reconnaître des traces de bioxyde d'hydrogène au moyen de la réaction de l'acide chromique donnée plus haut.

AZOTE (1).

SYNONYME : Nitrogène.

Az ou N = 14.

Densité rapportée à l'air, 0,971. Poids du litre, 1,257.
Densité rapportée à l'hydrogène ou poids atomique, 14.
Il s'unit à l'oxygène sec sous l'influence des étincelles électriques pour donner des vapeurs orangées dues au corps $Az O^4$.

44. État naturel. Préparation. — L'azote se dégage du sol de certaines localités; dans les eaux sulfureuses d'Olette, par exemple, il s'échappe avec une telle abondance que l'eau paraît en ébullition quoique la température ne soit que de 75 à 78 degrés (M. Bouis). Toutes les fois que de l'air se trouve confiné avec des matières oxydables, des sulfures, des matières organiques, l'oxygène est absorbé et l'azote est mis en liberté. Ce fait explique comment l'atmosphère de certaines mines ou des fosses d'aisance peut être asphyxiante, alors même qu'il ne s'y trouve aucun gaz délétère.

Fig. 40.

Lavoisier et Scheele ont extrait l'azote de l'air en 1777; c'est en général de l'atmosphère qu'on le retire (*fig.* 40).

On place un fragment de phosphore dans une coupelle en terre reposant sur un liége, et après avoir enflammé le phosphore on recouvre le flotteur d'une cloche. L'air se dilate d'abord, mais bientôt le volume diminue par suite de l'absorption de l'oxygène. La combustion ne tarde pas à s'arrêter.

(1) La nécessité de connaître l'air nous oblige à étudier ici l'azote qui fait partie de la troisième famille.

et peu à peu les fumées épaisses d'acide phosphorique, qui obscurcissaient la cloche, se dissolvent dans l'eau.

Une partie de l'oxygène reste inattaquée; pour l'enlever on abandonne des bâtons de phosphore dans le gaz tant qu'il se produit des fumées.

Tous les corps avides d'oxygène remplaceraient au besoin le phosphore. On fait souvent usage du cuivre (*fig.* 41). La réaction est :

$$Cu + O + Az = CuO + Az$$

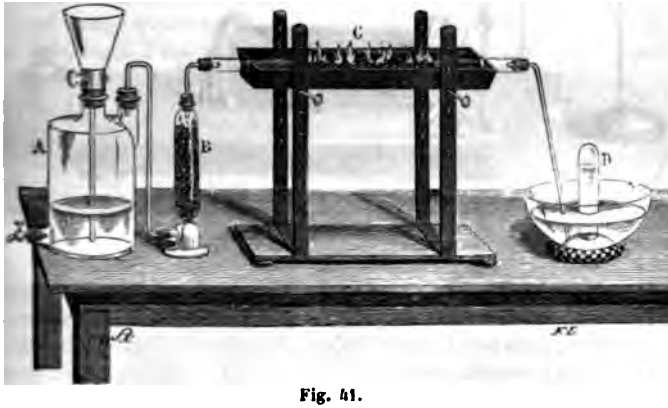


Fig. 41.

A, flacon plein d'air où l'on fait tomber lentement de l'eau qui arrive au fond par un long tube à entonnoir,

B, flacon à dessécher,

C, tube droit contenant du cuivre chauffé au rouge sombre,

D, tube à gaz.

Propriétés. — L'azote est un gaz incolore, inodore, sans saveur, permanent, dont la densité est 0,971. Sa densité rapportée à 1 d'hydrogène est 14; son poids atomique se confond avec son équivalent. Il n'entretient pas la vie, de là son nom; mais il n'est nullement dangereux, car l'air en renferme les 4/5 de son volume. Il éteint les corps en combustion; il ne trouble pas l'eau de chaux, ce qui le distingue de l'acide carbonique.

Il possède *des affinités extrêmement faibles*; cependant il se

combine directement au carbone, au silicium et au bore, et même son union avec le bore s'accompagne d'une vive incandescence.

Il se combine également à l'oxygène, car, si l'on fait passer des étincelles électriques dans un mélange de ces deux gaz, il se produit des vapeurs orangées d'acide hypoazotique AzO^4 (*fig.* 42).

Fig. 42.

L'azote entre dans la composition de l'air, de l'acide nitrique, de l'ammoniaque. Il pénètre directement dans certaines espèces végétales, mais par d'autres il n'est absorbé qu'à l'état de nitrate ou de sels ammoniacaux.

Action de l'azote sur l'économie. — L'azote, faisant partie de l'atmosphère, pénètre avec l'oxygène dans l'appareil respiratoire. L'air exhalé renferme un peu plus d'azote que celui qui est inspiré; par conséquent les animaux cèdent à l'air un peu de l'azote qui entre dans leurs aliments. Cette quantité atteint tout au plus un centième du poids d'oxygène qu'ils consomment. On ne sait pas d'une façon certaine si ce gaz joue un rôle dans le sang, et l'on n'a pas étudié s'il éprouve des variations avec l'âge, les maladies. Il ne paraît pas inutile aux phénomènes respiratoires, car les animaux tenus longtemps à jeun prennent un peu d'azote à l'air inspiré dans leur poumon. L'azote forme un peu plus du dixième des gaz contenus dans le sang, et il est plus soluble dans ce liquide que sa solubilité dans l'eau ne l'indique à priori.

AIR ATMOSPHÉRIQUE.

C'est un mélange de divers gaz, d'oxygène et d'azote surtout.
C'est l'unité généralement adoptée pour la densité des gaz. — Poids du litre d'air, 1gr,293.

Constitution de l'air. — L'air était un des quatre éléments des anciens. Galilée démontra en 1640 que l'air est un corps pesant, en établissant que le poids d'un ballon vide d'air augmente lorsqu'on y comprime de l'air. Torricelli, son élève, mit hors de doute cette vérité capitale par l'invention du baromètre. En 1645, John Mayow annonça qu'il y avait dans l'air une partie très-subtile qui entretenait la flamme. Mais c'est Lavoisier qui a établi dans une expérience justement célèbre que l'air est un mélange d'oxygène et d'azote (*fig.* 43).

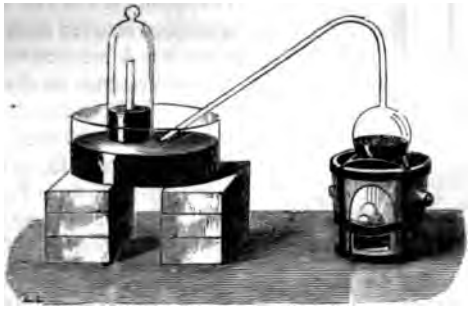


Fig. 43.

Il chauffa vers 350°, dans un ballon auquel était soudé un tube recourbé, du mercure, avec un volume d'air connu, tant que ce volume diminua, et que la pellicule rouge d'oxyde de mercure (*précipité per se*), qui se forme dans cette circonstance, augmenta. L'expérience dura 12 jours et 12 nuits consécutives.

Il mesura le volume après l'expérience, ce qui était facile parce que la cloche était graduée; il reconnut qu'il restait environ les 4/5 du volume primitif, que ce gaz était impropre à la vie et qu'il éteignait les corps en combustion : c'était l'azote.

Il filtra le mercure à travers un entonnoir terminé par une pointe très-effilée; *tout le précipité per se* resta sur l'entonnoir; il *le chauffa vers 400° dans une petite* cornue de façon à re-

cueillir le gaz; c'était l'oxygène antérieurement découvert par Priestley. Son volume, réuni au volume de l'azote, constitue le volume total de l'air employé, et le mélange de ces deux gaz possède toutes les propriétés de l'air atmosphérique.

La difficulté d'une analyse quantitative exacte par cette méthode réside en ce double fait que le mercure n'a pas une grande tendance à s'unir avec l'oxygène, et que l'oxyde de mercure se détruit à une température peu supérieure à celle où il se forme.

Fig. 44.

Nous avons aujourd'hui des moyens plus rapides et plus exacts.

1° *Le phosphore.* Si l'on place un long bâton de phosphore dans une éprouvette graduée (*fig.* 44) où l'on a mesuré un volume d'air, l'oxygène est absorbé au bout de quelques heures; mais ce moyen n'est pas à recommander parce que la présence de diverses matières, de l'essence de térébenthine, des carbures d'hydrogène, etc., ralentit ou même arrête l'absorption de l'oxygène.

Après avoir mesuré l'air dans un tube gradué, on le fait passer dans une cloche courbe (*fig.* 45) et on y introduit un fragment de phosphore que l'on pousse avec une tige dans une petite cavité située vers le fond de ce tube. On chauffe lentement, jusqu'à ce que l'inflammation, qui prend naissance sur le phosphore, se soit propagée dans tout le gaz, puis on transvase le résidu dans le tube gradué : l'oxygène est représenté par la différence entre le volume primitif et le volume après l'expérience.

Fig. 45.

2° *L'acide pyrogallique.* On mesure le gaz dans un tube placé *sur le mercure*, on fait passer dans ce vase un ou deux centi-

mètres cubes de solution de potasse, puis l'on agite. S'il y a une diminution dans le volume, c'est que l'air renfermait un gaz acide, de l'acide carbonique. On introduit dans l'éprouvette 1 ou 2 centimètres cubes d'une dissolution d'acide pyrogallique et l'on mesure le gaz après une ou deux minutes d'agitation. La perte indique la quantité d'oxygène qui était dans l'air.

Cette absorption de l'oxygène par l'acide pyrogallique exige la présence de l'alcali. La liqueur prend une teinte brune très-foncée. On trouve par l'un ou l'autre des deux procédés précédents que 100 volumes se réduisent à 79. Tous deux ont l'inconvénient de ne permettre aucune vérification de ce résultat.

3° *Eudiomètre.* La méthode eudiométrique jouit de cet avantage (*fig.* 46).

Fig. 46.

Plaçons 10^{cc} d'air dans un des eudiomètres précédemment décrits,
ajoutons-y 10^{cc} d'hydrogène,
Total 20^{cc}.

Faisons passer une étincelle électrique dans le mélange gazeux. Tout l'oxygène de l'air disparaît, à l'état d'eau, en s'unissant à un volume d'hydrogène double du sien; 6^{cc},3 disparaissent environ: donc ils contiennent

$\frac{1}{3}$ d'oxygène, soit 2^{cc},1.

Pour vérifier ce résultat, ajoutons au résidu, qui est de 13^{cc},7, 5^{cc} d'oxygène. On a dans l'appareil 18^{cc},7 de gaz. Une étincelle fait disparaître 8^{cc},7 d'oxygène et d'hydrogène à l'état d'eau. Il reste donc 10 de gaz; celui-ci se réduit à 7,9 quand on a enlevé par le phosphore ou par l'acide pyrogallique l'excès d'oxygène qui reste dans ce mélange.

4° *Méthode pondérale de MM. Dumas et Boussingault.* Les imperfections inhérentes aux procédés volumétriques faisaient désirer que la composition de l'air fût déterminée par une méthode pondérale à l'abri de toute objection. C'est ce qu'ont réalisé MM. Dumas et Boussingault.

L'appareil se compose de deux parties. La première a pour but de débarrasser l'air soumis à l'analyse des divers principes, et notamment de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau dont il renferme toujours des quantités appréciables. L'analyse proprement dite a lieu dans la seconde partie : du cuivre chauffé au rouge est soumis à l'action de l'air purifié qui abandonne au cuivre son oxygène et donne l'azote pur pour résidu.

L'azote est recueilli dans un ballon, et pesé au lieu d'être mesuré (*fig.* 47).

A, ballon de 15 à 20 litres.

B, tube en verre vert entouré de toile métallique, rempli de cuivre et muni de deux robinets.

C, D, E, tubes destinés à retenir la vapeur d'eau. Les tubes en U contiennent la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Le tube à boules renferme de l'acide sulfurique concentré.

F, G, H, I, J, tubes destinés à retenir l'acide carbonique. Les deux tubes en U, les plus rapprochés du ballon, renferment de la potasse caustique en morceaux. Les deux autres tubes en *U renferment* de la pierre ponce humectée de potasse. Le tube *de Liebig contient* une solution concentrée de potasse.

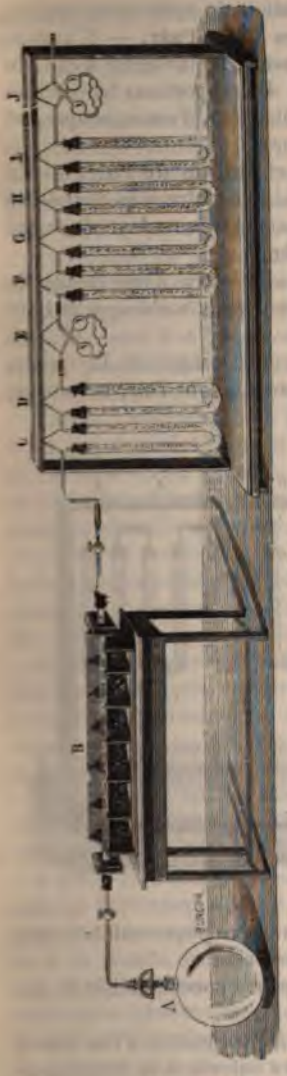


Fig. 17.

Avant l'expérience, on fait le vide dans le ballon et dans le tube à cuivre, et on les pèse; soient P et p leur poids. On chauffe ensuite le cuivre, et on ouvre très-faiblement les robinets. L'air extérieur se purifie dans les tubes, et abandonne son oxygène au cuivre.

Lorsque l'air cesse de les traverser, on enlève le feu et l'on ferme les robinets.

On pèse 1° le ballon, soit P' son poids; 2° le tube plein de cuivre oxydé et d'azote, soit p' son poids; 3° ce tube après y avoir fait le vide, soit p'' son poids.

Le poids de l'oxygène est égal à $(p'-p)$; celui de l'azote est égal à $(P'-P)+(p'-p'')$. Le poids de l'air pur qui les a fournis est évidemment la somme de ces quantités.

Les expériences donnent pour composition centesimale à l'air,

Oxygène.	23
Azote...	77
	100

ce qui fait en volumes,

Oxygène.	20,81
Azote...	79,19
	100.00

car, d'après la formule $P = vd$, on a

$23 = x \times 1{,}1056$, d'où $x = 20{,}81$
et $77 = y \times 0{,}971$, d'ou $y = 79{,}19$.

La composition de *l'air est sensiblement* la même dans tous *les points de la terre, et elle n'a* pas varié depuis soixante

ans; nous verrons bientôt l'explication de cette invariabilité.

Autres substances contenues dans l'air. — L'atmosphère contient, outre l'oxygène et l'azote, de la vapeur d'eau, du gaz carbonique. On y trouve aussi des proportions très-faibles d'ozone, de vapeurs nitriques et nitreuses, d'ammoniaque, et de poussières minérales et organiques.

45. **Vapeur d'eau et acide carbonique de l'air.** — Un vase apporté d'une pièce froide dans une autre plus chaude se revêt d'une buée due à la condensation de la vapeur *d'eau* qui existe à l'état latent dans l'atmosphère.

De l'eau de chaux bien limpide se recouvre d'une croûte de carbonate de chaux par la fixation de *l'acide carbonique* de l'air sur la chaux.

M. Boussingault a fait de nombreux dosages de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique contenus dans l'air, au moyen de l'appareil suivant (*fig.* 48) :

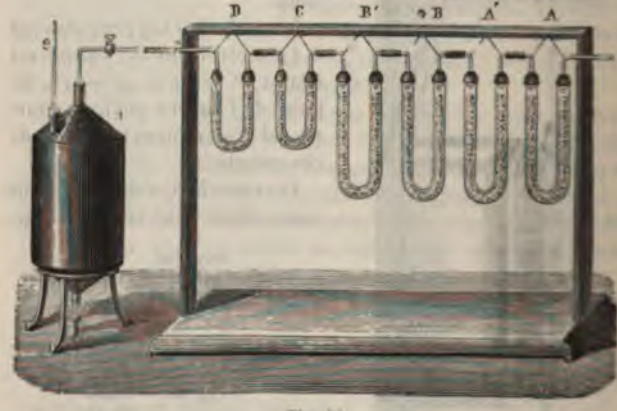


Fig. 48.

A, A', tubes pesés renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, destinés à condenser l'eau.

B, B', tubes pesés contenant de la pierre ponce imbibée de potasse pour retenir l'acide carbonique.

C, tube pesé destiné à absorber la petite quantité d'eau que le gaz, arrivant sec dans le tube B, aura enlevée à la solution de potasse.

D, tube renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfu-

rique pour retenir la vapeur d'eau qui peut refluer dé l'aspirateur.

H, aspirateur en tôle galvanisée de 40 à 60 litres.

e, thermomètre.

On connaît le volume de l'aspirateur, la hauteur barométrique, la température. L'augmentation du poids des tubes A, A' fait connaître la quantité d'eau, celle du poids des tubes B, B', C représente le poids d'acide carbonique contenu dans le volume d'air sur lequel on a opéré.

Il y a dans l'air des quantités d'humidité sans cesse variables et dans des limites étendues.

La proportion d'acide carbonique est plus faible. Elle oscille en poids entre 4 et 6 parties sur dix mille. L'acide carbonique est en quantité plus forte à la ville qu'à la campagne, la nuit que le jour, par le temps sec que par le temps pluvieux.

L'acide carbonique est produit par les diverses combustions qui s'opèrent à la surface de la terre; par la respiration de l'homme et des animaux : un homme brûle 10 à 12 grammes de carbone par heure, ce qui fait pour la race humaine une absorption annuelle d'environ 160 milliards de mètres cubes d'oxygène et une production d'acide carbonique énorme; par la putréfaction des végétaux et des animaux; enfin par un dégagement incessant qui s'opère de l'intérieur du sol, soit par la bouche des volcans, soit par une foule de fissures.

Malgré ces sources abondantes, nombreuses, et permanentes d'acide carbonique, ce gaz n'augmente pas plus dans l'air que l'oxygène n'y diminue. Il faut donc en conclure qu'il y a des causes de destruction d'acide carbonique, et de production d'oxygène qui font équilibre aux précédentes.

La principale est due aux végétaux. Leurs parties vertes, sous l'influence du soleil, décomposent l'acide carbonique, en fixant son carbone et en rejetant l'oxygène dans l'air.

L'acide carbonique est soluble dans l'eau. La pluie dissout ce gaz en traversant l'air, et l'entraîne dans les ruisseaux, puis dans les fleuves, enfin dans la mer. Là, ce gaz s'unit à la chaux et il en résulte du carbonate de chaux qui s'accumule au fond des eaux : les pierres calcaires, les marbres en sont formés. Ce carbonate pénètre aussi dans une foule d'animaux pour en constituer l'enveloppe; tels sont les madrépores, les polypiers. L'agglomération de leurs débris forme les brisants, les récifs, et des contrées entières : les îles de l'Océanie n'ont pas d'autre origine.

Grâce à ces actions inverses il existe à la surface du sol un équilibre qui assure la vie de tous les êtres et la propagation de leurs espèces à l'infini.

46. Il y a dans l'air une foule d'autres principes, résultant des diverses réactions qui se passent dans l'atmosphère, ou à la surface de la terre.

Ozone. — L'ozone s'y forme nécessairement puisque ce corps se produit lorsque l'oxygène est traversé par des décharges électriques, ou lorsque des oxydations se produisent à froid en présence de l'air. Ce gaz ne peut pas s'accumuler dans l'atmosphère parce qu'il se combine directement à l'azote, qu'il attaque l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque, les gaz combustibles, les poussières, et que ces corps existent dans l'air.

L'ozone, en s'unissant à l'azote de l'air, y détermine la formation de l'acide azotique et des vapeurs nitreuses $Az\,O^4$. La présence de ce dernier corps entoure de difficultés la recherche de l'ozone dans l'air parce qu'il bleuit aussi l'iodure de potassium amidonné.

Les composés nitriques ne s'accumulent pas davantage dans l'air que l'ozone, et le fait a une haute importance car ils ont une action corrosive des plus violentes sur les tissus animaux et végétaux. L'ammoniaque les sature et donne de l'azotite et de l'azotate d'ammoniaque qui, entraînés par la pluie, pénètrent dans le sol en le fécondant, car ces sels sont les meilleurs aliments des végétaux. Il est donc vraisemblable d'admettre que l'ozone purifie l'air d'une foule de corps nuisibles et forme des nitrates qui ont une influence aussi considérable qu'heureuse sur la vie à la surface de la terre.

On a fait jouer un grand rôle à l'ozone atmosphérique. La grippe ne se déclare, a-t-on dit, que lorsque l'ozone s'accroît dans l'air, et d'après M. Bœckel l'ozone atmosphérique serait, parmi les causes externes dans nos climats, celle qui produit le plus d'affections pulmonaires.

On a dit également que le choléra débutait d'ordinaire lorsque l'ozone avait diminué dans l'air. Tout cela n'est pas prouvé, et même ne peut l'être dans l'état actuel de la science.

Miasmes. — Il est rationnel d'admettre que l'ozone n'existe pas dans l'air des localités où règnent la malaria, les fièvres de marais, parce qu'il détruit les miasmes organiques qui paraissent être la cause de ces fièvres.

L'existence des miasmes, c'est-à-dire de matières organiques volatiles, au-dessus des marécages, a été rendue évidente par

l'expérience suivante de M. Boussingault. Ayant suspendu au-dessus d'un marais deux vases en verre semblables, l'un plein d'eau chaude, l'autre d'eau froide, puis ayant évaporé l'un et l'autre liquide avec de l'acide sulfurique, il obtint un résidu charbonneux dans le second vase, tandis qu'il ne s'en produisit aucun dans le premier.

L'atmosphère renferme, outre des principes organiques volatiles, des poussières organiques et minérales qui y flottent en grand nombre, comme le montre un rayon de soleil pénétrant dans une chambre obscure. Ces poussières renferment toutes les matières ténues que les vents enlèvent à la surface du sol. Il s'y rencontre notamment du sel marin, et les germes des êtres végétaux et animaux qui produisent les diverses fermentations, et la putréfaction des organes des végétaux et des animaux après leur mort.

L'existence de ces germes soutenue contre de nombreux contradicteurs par Spallanzani, Schwann, Dumas, Milne Edwards, de Quatrefages, Claude Bernard a été surtout établie par les expériences aussi variées que rigoureuses de M. Pasteur.

Nécessité d'une ventilation. — Puisque la combustion et la respiration enlèvent à l'air le principe du feu et de la vie, et introduisent à sa place un gaz irrespirable, l'acide carbonique, il faut se préoccuper, dans la construction des habitations et surtout des localités où beaucoup de personnes séjournent, de renouveler l'air, d'assurer une ventilation active.

On aura une idée de la perte d'oxygène et du développement de l'acide carbonique par les nombres suivants :

Nous avons dit qu'un homme brûle 12 grammes de carbone par heure; il en résulte une absorption de 22 litres d'oxygène et une production de 22 litres d'acide carbonique. La combustion de 100 grammes de bougie absorbe 200 litres d'oxygène et jette dans l'air 140 litres d'acide carbonique et beaucoup de vapeur d'eau; 1 bec de gaz, débitant 100 litres à l'heure, absorbe 160 litres d'oxygène et met à sa place 85 litres d'acide carbonique.

En outre, la respiration pulmonaire, la transpiration, émettent dans l'air des produits volatils analogues aux miasmes des marais. Ces substances dangereuses à respirer deviennent encore plus abondantes dans les hôpitaux par la suppuration des plaies; aussi lance-t-on dans les salles d'hôpitaux bien construites 50 à 60 mètres cubes d'air par lit et par heure. Ces indications suffisent pour montrer la nécessité d'une ventilation énergique. On trouvera une foule de renseignements sur ce sujet dans un travail

de M. F. Leblanc inséré dans les *Annales de chimie et de physique* (1).

47. L'air est un mélange. — L'air n'est pas une combinaison chimique d'azote et d'oxygène mélangé de divers autres gaz. En effet, le rapport de

$$\frac{\text{79,19 azote}}{\text{à 20,81 oxygène}}$$

ne présente pas la simplicité que l'on rencontre dans les combinaisons. Ces deux gaz s'unissent sans le moindre phénomène calorifique. Le pouvoir réfringent et toutes les autres propriétés physiques de l'air sont la moyenne de celles de l'oxygène et de l'azote; or cela ne peut être si l'air est une combinaison, et cela doit être si l'air est un mélange. La solubilité de l'air dans l'eau offre une démonstration simple de ce mélange de l'oxygène et de l'azote dans l'air.

Solubilité des gaz. — Les deux lois suivantes président à la dissolution des gaz dans les liquides.

1° La solubilité des gaz varie proportionnellement à la pression.

2° Dans un mélange gazeux chacun des gaz se dissout comme s'il était seul, avec la pression propre qu'il exerce dans le mélange.

Considérons l'air comme un mélange et appliquons ces lois. Un litre d'eau dissout 41^{cc} d'oxygène sous la pression de 76^{cm}; comme il n'y a dans l'air qu'un cinquième d'oxygène environ, il est clair qu'en exposant de l'air à l'action de l'eau, la quantité d'oxygène dissoute par un litre d'eau sera :

$$41^{cc} \times \frac{1}{5} = 8^{cc},2.$$

La quantité d'azote dissoute par un litre d'eau sera, pour la même raison,

$$20^{cc} \times \frac{4}{5} = 16^{c.c}$$

parce que un litre d'eau dissout 20^{cc} d'azote sous la pression de 76^{cm}.

Ces nombres rapportés à 100 donnent

$$\begin{array}{rl} & 33,7 \text{ d'oxygène} \\ \text{et} & 66,3 \text{ d'azote}, \\ \hline & 100,0 \end{array}$$

(1) *3e série, tome V, page 223.*

et par conséquent ces nombres doivent représenter la composition de l'air dissous dans l'eau.

Voyons ce que fournit l'expérience : L'extraction de l'air de l'eau se fait facilement en chauffant un ballon rempli d'eau auquel est adapté un tube également rempli d'eau (*fig.* 49).

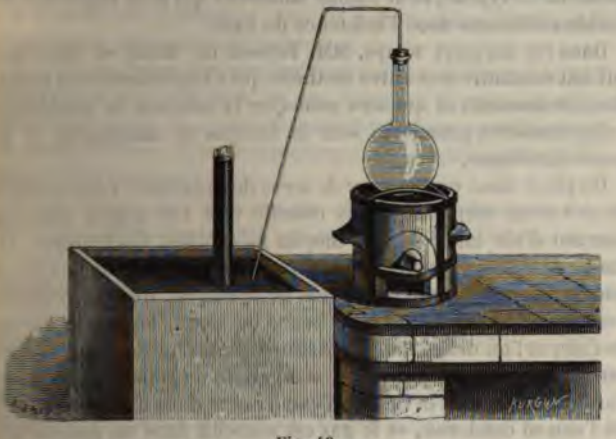


Fig. 49.

Voici comment M. Peligot conseille d'opérer. Sur l'extrémité libre de ce tube est engagé un tube en caoutchouc qui est engagé dans une éprouvette remplie de mercure et assez long pour arriver en haut de ce vase.

Lorsqu'on chauffe, on voit peu à peu des bulles d'air se dégager de l'eau et cet air va se réunir dans la cloche avec une certaine quantité d'eau chassée par l'ébullition. Comme cette eau dissoudrait des gaz, on la force à retourner dans le ballon en faisant remonter le caoutchouc jusqu'au niveau de l'eau, et en arrêtant le feu quelques instants, ce qui détermine un vide qui fait refluer cette eau dans le ballon. En répétant cette manœuvre deux ou trois fois, l'eau qui distille est à une température telle qu'elle ne dissout pas sensiblement de gaz.

Extraction de l'oxygène de l'air. — Il existe plusieurs moyens d'extraire l'azote de l'air, mais jusqu'à ce jour on n'est pas arrivé à l'en retirer économiquement. M. Boussingault avait pensé réaliser ce desideratum au moyen de la baryte BaO; cet oxyde absorbe l'oxygène, de l'air au rouge sombre pour donner le bioxyde BaO^2, lequel chauffé un peu plus fort régénère la

baryte qui peut servir de nouveau à condenser l'oxygène de l'air. Mais la baryte, après avoir servi quelquefois, perd sa propriété absorbante.

MM. H. Deville et Debray ont proposé un autre moyen qui consiste à décomposer l'acide sulfurique par la chaleur : il se forme de l'oxygène, et de l'acide sulfureux qui peut régénérer de l'acide sulfurique sous l'influence de l'air.

Dans ces derniers temps, MM. Teyssié du Motay et Maréchal ont fait connaître une autre méthode qui s'expérimente en grand dans ce moment, et qui sera peut-être la solution du problème.

Les matières premières sont le bioxyde de manganèse et la soude caustique.

On place dans une cornue de terre des quantités équivalentes de ces deux corps, et on les chauffe vers 450 degrés dans un courant d'air lancé par un moyen mécanique quelconque. La masse se transforme en un composé du manganèse, plus oxygéné que le bioxyde, nommé l'*acide manganique*, qui se combine avec la soude. Au bout d'une heure ou deux, on arrête l'accès de l'air, et l'on dirige dans la cornue un courant de vapeur d'eau surchauffée, qui désoxyde le manganate de soude et entraîne l'oxygène. Ce gaz et la vapeur d'eau passent dans un tube refroidi où l'eau se condense, et le gaz est recueilli dans un gazomètre.

Lorsque le dégagement d'oxygène s'arrête, il reste dans la cornue un mélange de soude et de sesquioxyde de manganèse, qui, soumis à un courant d'air, fixe de nouveau l'oxygène de l'air.

D'après M. Schwartzebr, chimiste de MM. Teyssié et Maréchal, on n'observe pas de diminution dans le rendement après soixante-quinze réoxydations successives.

COMBINAISON DE L'HYDROGÈNE AVEC L'AZOTE.

On n'en connaît qu'une, appelée l'ammoniaque.

AMMONIAQUE.

SYNONYMES : Alcali, alcali volatil.

Découvert par Priestley, analysé par Berthollet.

$AzH^3 = 17$. Cet équivalent représente 4 volumes.

Densité rapportée à l'air, 0,596. Poid sdu litre, 0^{gr},764.

Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 17 ;

Formule moléculaire, AzH^3.

Se liquéfie à — 40°, se solidifie à — 80°.

Propriétés caractéristiques. — Corps volatil, odorant, très-basique.

48. ***État naturel. Préparation.*** — L'ammoniaque se ren-

contre dans l'air, dans l'eau et dans une foule de substances.

1° L'azote et l'hydrogène ne se combinent pas dans les circonstances ordinaires, mais leur union a lieu lorsqu'ils se rencontrent à l'état naissant. Ainsi quand du fer se rouille dans l'air humide, l'hydrogène de l'eau, et l'azote de l'air dissous dans l'eau se combinent, car on trouve de l'ammoniaque dans la rouille.

2° L'azote et l'hydrogène, soumis à de nombreuses étincelles électriques, s'unissent partiellement aussi.

3° Lorsque les matières organiques azotées, qui entrent dans la composition des végétaux et des animaux, sont soustraites à l'influence de la vie, elles se putréfient; leur azote se change en ammoniaque. Cette ammoniaque est le principe le plus important des fumiers.

4° Ces mêmes matières, soumises à l'action de la chaleur dans des vases fermés, produisent également de l'ammoniaque. Ainsi, la distillation de la houille fournit la majeure partie de l'ammoniaque consommée dans l'industrie. On recueille le gaz dans de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique, et l'on obtient une solution de chlorhydrate d'ammoniaque AzH^4Cl ou de sulfate d'ammoniaque AzH^4O, SO^3; les liqueurs évaporées fournissent ces sels, à l'état cristallisé. Ils peuvent servir l'un et l'autre à préparer l'ammoniaque (*fig.* 50). A cet

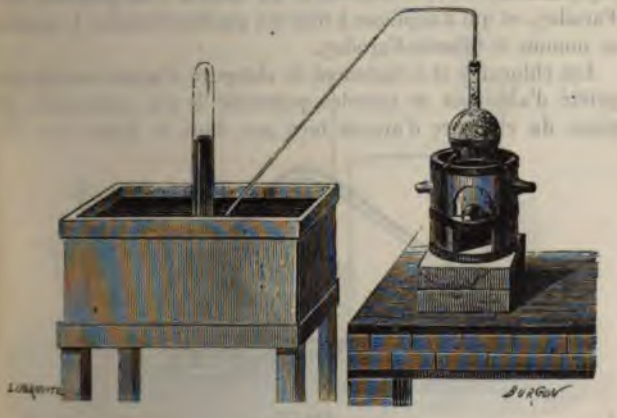


Fig. 50.

effet on mélange dans un ballon des *poids égaux* de chaux vive et du sel ammoniacal, *puis on finit de remplir* ce ballon avec

de petits fragments de chaux pour retenir l'eau qui, sans cette précaution, se dégagerait avec l'ammoniaque :

$$Az\,H^3, HCl + Ca\,O = Ca\,Cl + HO + Az\,H^3.$$

L'action a lieu déjà à la température ordinaire ; on le reconnaît en plaçant un papier de tournesol rouge au-dessus d'un verre contenant le mélange : il bleuit aussitôt. En chauffant légèrement tout le gaz se dégage. On le recueille sur le mercure.

On fait plus souvent usage de la solution d'ammoniaque que du gaz lui-même.

Propriétés. — C'est un gaz incolore, doué d'une odeur très-vive qui provoque le larmoiement, et d'une saveur brûlante. Sa double densité rapportée à 1 d'hydrogène est 17, ce qui signifie que 17 de ce gaz occupent un volume double de 1 d'hydrogène.

Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; l'eau en prend plus de 1000 fois son volume à 0°. Si on soulève dans l'eau une cloche pleine de gaz d'ammoniac recueilli sur le mercure, l'eau s'élance avec une rapidité telle dans la cloche que souvent elle est brisée. C'est cependant une dissolution plutôt qu'une combinaison, car ce liquide, placé dans le vide ou chauffé, dégage tout le gaz qu'il renferme. Il se liquéfie à — 40° sous la pression ordinaire ou à — 10° sous une pression de 6 atmosphères. Cette liquéfaction s'exécute facilement au moyen d'un procédé, dû à Faraday, et qui s'applique à tous les gaz liquéfiables. L'appareil se nomme le tube de Faraday.

Les chlorures et notamment le chlorure d'argent ont la propriété d'absorber de grandes quantités de gaz ammoniac. On place du chlorure d'argent bien sec dans le fond d'un tube

Fig. 51.

bouché, et on le sature de gaz ammoniac en tenant le tube très froid; on recourbe ce tube à la lampe, puis on le ferme (*fig.* 51).

Pour obtenir l'ammoniaque liquide on chauffe légèrement la

branche où est le chlorure, et on refroidit l'autre. Il se condense dans celle-ci un liquide incolore, limpide, se solidifiant à — 75°.

M. Carré a basé sur cette méthode un procédé économique pour la liquéfaction de l'ammoniaque, où le chlorure d'argent est remplacé par la solution d'ammoniaque dans l'eau (Voir Physique). L'ammoniaque liquéfiée par ce procédé sert à préparer de la glace à bon marché.

La chaleur, des étincelles électriques nombreuses, ramènent l'ammoniaque à ses éléments. Le volume gazeux double dans cette circonstance.

49. **Oxygène sur ammoniaque.** — Une bougie allumée s'éteint dans le gaz ammoniac; mais si l'on met le feu à un mélange de 4 volumes de ce gaz et de 3 volumes d'oxygène, il y a une vive détonation avec production d'azote et d'eau. D'ailleurs, si l'on approche un corps enflammé d'un jet de gaz ammoniac, et qu'on fasse pénétrer aussitôt après, dans un flacon d'oxygène, le tube par lequel s'échappe l'ammoniaque, on voit ce gaz continuer à brûler dans l'oxygène.

L'action de l'oxygène est comme toujours singulièrement facilitée par la présence des corps poreux. Dirige-t-on un mélange d'oxygène ou d'air dans une solution d'ammoniaque, puis fait-on passer le mélange d'air et de gaz ammoniac sur de la

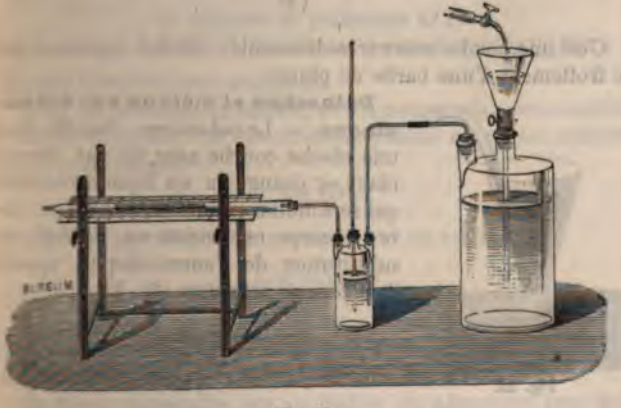


Fig. 52.

mousse de platine légèrement chauffée, il se dégage des fumées acides qui sont formées d'acide azotique (*fig.* 52).

Le même effet est produit par un jet d'oxygène saturé d'ammoniaque arrivant sur une spirale en platine légèrement chauffée au début.

Chlore, iode sur ammoniaque. — Le chlore, traité par de l'ammoniaque en excès, dégage de l'azote :

$$4\,AzH^3 + 3\,Cl = 3\,(AzH^3,HCl) + Az.$$

On peut ainsi préparer instantanément quelques centimètres cubes d'azote.

C'est néanmoins une expérience dangereuse, car, si l'on emploie un excès de chlore, il se fait du chlorure d'azote, $AzCl^3$, liquide très-détonant, dans lequel les trois équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque sont remplacés par trois équivalents de chlore :

$$Az\begin{Bmatrix}H\\H\\H\end{Bmatrix} \qquad Az\begin{Bmatrix}Cl\\Cl\\Cl\end{Bmatrix}$$

L'action de l'iode sur l'ammoniaque est analogue; seulement la substitution n'est qu'à moitié opérée, car le corps obtenu a pour formule

$$Az^2\begin{Bmatrix}H^2\\HI\\I^2\end{Bmatrix}$$

C'est une poudre noire très-détonante; elle fait explosion par le frottement d'une barbe de plume.

Fig. 53.

Potassium et métaux sur ammoniaque. — Le potassium, chauffé dans une cloche courbe avec du gaz ammoniac, se change en un liquide verdâtre qui se solidifie ensuite en une masse olive; ce corps est encore un produit de substitution de l'ammoniaque, appelé *l'amidure de potassium* (*fig.* 53) :

$$Az\begin{Bmatrix}H\\H\\K\end{Bmatrix}$$

Il se dégage de l'hydrogène. L'action de la chaleur prolongée sur ce corps fournit de l'azoture de potassium AzK^3. L'eau détruit ces corps et régénère l'ammoniaque.

Le fer, le cuivre, placés dans un tube de porcelaine, et chauffés au rouge dans un courant d'ammoniaque, en facilitent singulièrement la décomposition par la chaleur. Ces métaux deviennent cassants; on suppose qu'il s'est formé des azotures que la chaleur a détruits. Despretz a vu en effet du fer peu chauffé augmenter de poids dans cette expérience par la fixation d'une certaine quantité d'azote; suivant d'autres expérimentateurs il ne se formerait pas d'azoture dans cette circonstance.

L'ammoniaque est une base forte qui donne des sels, isomorphes avec ceux de potasse, précipitables par les mêmes réactifs, et qui, comme elle, précipite les oxydes métalliques; seulement ce n'est pas le corps, AzH^3, qui intervient dans les réactions chimiques, c'est le composé AzH^3HO. Ainsi, quand on verse de l'ammoniaque dans un sel de plomb, la réaction est la suivante :

$$AzH^3HO + PbO,AzO^5 = AzH^3HO,AzO^5 + PbO,$$

de même qu'avec la potasse on a :

$$KO + PbO,AzO^5 = KO,AzO^5 + PbO.$$

Nous avons vu que les corps doués des mêmes propriétés, que les corps isomorphes, surtout, possédaient la même constitution, or nous voyons ici une exception à cette règle, car

le chlorure de potassium KCl,
et le chlorhydrate d'ammoniaque AzH^3,HCl

ont des formules sans analogies.

Il en est de même du sulfate, et des autres sels ammoniacaux à acides oxygénés, car le sulfate de potasse est un sel anhydre qui a pour formule

$$KO,SO^3,$$

tandis que le sulfate d'ammoniaque est un sel hydraté,

$$AzH^3HO,SO^3.$$

On connait, il est vrai, un composé dont la formule est AzH^3SO^3, mais ce corps n'a ni les propriétés des sulfates, ni celles des sels ammoniacaux.

On ferait disparaître ces anomalies en admettant avec Ampère, dans ces sels, l'existence du corps composé AzH^4, jouant le rôle du métal dans les *sels de potasse et de* soude. Cette sorte de *métal composé a reçu le nom d'ammonium.*

Le chlorhydrate d'ammoniaque devient alors le chlorure d'ammonium,

$$(AzH^4)Cl,$$

composé correspondant au chlorure de potassium,

$$(K)\,Cl.$$

Le sulfate d'ammoniaque est le sulfate de l'oxyde d'ammonium,

$$(AzH^4)\,O,SO^3,$$

correspondant au sulfate d'oxyde de potassium,

$$(K)\,O,\,SO^3.$$

On s'explique alors pourquoi tous les sels ammoniacaux, dont l'acide est oxygéné, renferment un équivalent d'eau, et comment les sels ammoniacaux peuvent être isomorphes avec les sels de potasse : leur constitution est analogue.

On a pas isolé l'ammonium, il est vrai, mais une expérience curieuse semble établir que ce corps peut être enlevé de ses sels et allié au mercure. Si l'on fait tomber quelques fragments de sodium dans du mercure légèrement chauffé, ces deux métaux s'allient, et si l'on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque dissous à cet amalgame, on voit la masse se gonfler considérablement, et prendre un aspect butyreux. La réaction qui a pris naissance est la suivante :

$$Na\,Hg + Az\,H^4\,Cl = Na\,Cl + Hg\,Az\,H^4.$$

Le chlore s'est emparé du sodium, et les autres éléments se sont réunis. Leur union est faible, car cette matière, brillante et butyreuse, dégage incessamment de l'hydrogène, et bientôt elle est changée en mercure et en ammoniaque, de sorte qu'en résumé l'ammonium n'a pas été isolé.

On n'a pas obtenu davantage l'oxyde d'ammonium, $Az\,H^4O$, mais nous verrons en chimie organique que l'on a réussi à isoler une foule d'oxydes, comme l'oxyde de tétréthylammonium, $Az\,(C^4\,H^5)^4\,O$, qui sont évidemment des dérivés du type de l'oxyde d'ammonium.

Il est donc rationnel d'admettre dans les sels ammoniacaux l'existence d'un corps composé jouant le rôle d'un métal : on *appelle ces sortes* de corps des radicaux composés.

50. **Composition de l'ammoniaque.** — Pour déterminer la composition de l'ammoniaque, on soumet ce gaz à l'action des étincelles électriques jusqu'à ce que son volume ait doublé, puis on fait réagir l'oxygène sur ce mélange (*fig.* 54).

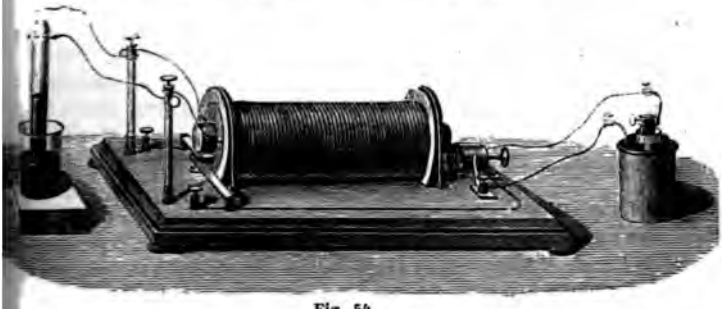


Fig. 54.

Supposons que l'on ait agi sur 5^{cc} d'ammoniaque, on se trouve avoir,

10^{cc} d'azote et d'hydrogène
On y ajoute 5^{cc} d'oxygène
15

On fait passe dans ce mélange une étincelle électrique qui combine l'hydrogène à l'oxygène ajouté.

Le volume se réduit à $3^{cc},75$, donc il a disparu $11^{cc},25$ d'hydrogène et d'oxygène à l'état d'eau.

Ces $11^{cc},25$ contiennent $\frac{2}{3}$ d'hydrogène, soit $7^{cc},50$. Il est clair alors que ces $7^{cc},50$ sont unis à $2^{cc},50$ d'azote pour former les $10^{cc},00$

On vérifie ce fait en agitant les $3^{cc},5$ de gaz qui restent avec de l'acide pyrogallique et de la potasse; le volume se réduit en effet à $2^{cc},50$.

Nous conclurons de ces deux déterminations que :

1 volume d'azote se combine à
3 volumes d'hydrogène pour donner
2 volumes d'ammoniaque ;

de même que :

1 volume d'oxygène s'unit à
2 volumes d'hydrogène pour fournir
2 volumes de vapeur d'eau.

Ici la condensation est de moitié. Celle de l'eau n'était que d'un tiers.

Comme l'équivalent de l'azote représente 2 volumes (45), rapportons la composition de ce corps à 2 volumes d'azote, il vient :

2 vol. d'azote + 6 vol. d'hydrogène = 4 vol. d'ammoniaque, et par conséquent la formule de l'ammoniaque est AzH^3, et cette formule représente 4 volumes.

L'équivalent de ce corps est égal à 17,

$$\begin{array}{rl} \text{car } Az = & 14 \\ \text{et } H^3 = & 3 \\ & \overline{17} \end{array}$$

La capacité de saturation de cette base vérifie cet équivalent, car nous verrons que c'est 17 de ce corps qui sature l'équivalent de l'acide chlorhydrique et des acides en général (1).

Gerhardt a fait de l'ammoniaque un type dans lequel rentrent le phosphure, l'arséniure d'hydrogène, et beaucoup de composés organiques appelés ammoniaques composées. Tous ces corps peuvent être envisagés comme de l'ammoniaque dans laquelle une partie ou la totalité de l'hydrogène sont remplacés par des éléments ou des corps composés jouant le rôle de corps simples (radicaux).

51. **Ammoniaque du commerce.** — On n'emploie dans la pharmacie et dans l'industrie que la solution d'ammoniaque ; c'est celle-ci qu'on connaît généralement sous le nom d'*ammoniaque liquide*. On l'obtient au moyen de l'appareil de Woulf. Au lieu de se servir d'un ballon en verre, on place le mélange de chaux et de sel ammoniac dans une cornue en grès ou dans une bouteille ou une cornue en fonte, et on adapte à ce vase des flacons en verre ou des bombonnes en grès suivant la quantité sur laquelle on opère. Le premier de ces récepteurs contient une petite quantité

(1) Nous savons que le poids moléculaire d'un corps est le poids qu'occupent 2 volumes de ce corps comparé au poids d'un volume d'hydrogène pris pour unité.

Puisque 1 vol. d'Az s'unit à
3 vol. d'H pour former
2 vol. d'ammoniaque, nous en conclurons que

la formule moléculaire de ce composé est

AzH^3.

Le poids de cette molécule est 17, comme son équivalent.

Il en est de même du poids atomique et de l'équivalent de l'azote qui sont représentés par le nombre 14.

, les autres sont remplis à moitié ; les tubes qui amènent se rendent au fond du liquide.

lace dans le vase des poids égaux de chaux éteinte, sèche, hlorhydrate d'ammoniaque en poudre ; on remplace avec ge ce sel par le sulfate d'ammoniaque qui possède une moindre. On chauffe peu d'abord, puis on élève progres- nt la température jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager du eau du premier flacon s'est accrue pendant cette opéra- une certaine quantité d'eau provenant de la cornue ; ce est une solution d'ammoniaque impure. L'ammoniaque tres flacons est pure. Celle du second est concentrée ; celle nier l'est beaucoup moins, elle peut servir à une autre ion, et on placera ce vase immédiatement après le flacon

me cette dissolution s'opère avec un dégagement de cha- nsidérable, on placera chacun des vases dans de l'eau qu'on renouvellera, ou bien on les rafraîchira par un t d'eau fraîche.

au employée à la dissolution est de l'eau distillée, la so- produite, sursaturée par l'acide nitrique, ne précipitera ni otate de baryte, ni par l'azotate d'argent, et par conséquent contiendra ni acide sulfurique ni acide chlorhydrique.

i une table dressée d'après Davy qui indique, à peu de chose combien il y a de gaz ammoniac dans une solution d'une donnée, et quel est le degré aréométrique correspondant.

nité de la solution à + 10.	Gaz ammoniac pour 100.	Degré à l'aréomètre de Baumé.
0,9692	9,50	15,8
0,9619	9,60	16,0
0,9597	10,17	16,2
0,9573	10,82	16,5
0,9545	11,56	17,0
0,9513	12,40	17,5
0,9476	13,46	18,0
0,9435	15,88	19,4
0,9385	17,52	20,4
0,9326	19,54	21,6
0,9255	20,26	22,0
0,9166	22,07	23,0
0,9054	25,37	25,0
0,9000	26,00	26,0
0,8875	29,25	28,2
0,8750	32,50	30,6

Ce tableau permet de déterminer le poids de gaz ammoniac qui est contenu dans un volume donné d'ammoniaque liquide. Soit 10 litres d'ammoniaque marquant 22°.

On multiplie ce volume par la densité correspondante, 0,9255 :

$$10 \times 0{,}9255 = 9^{kil.},255.$$

Ces 10 litres pèsent donc $9^{kil},255$.

Puisque 100 d'ammoniaque ayant cette densité renferment 20,26 de gaz ammoniac, il suffit de poser la proportion :

$$100 : 20{,}26 :: 9{,}255 : x$$
$$\text{d'où } x = 1^{kil.},875$$

L'ammoniaque liquide est incolore, d'une odeur pénétrante semblable à celle du gaz, d'une saveur caustique; elle bleuit énergiquement le tournesol rouge, verdit le sirop de violettes, brunit le curcuma. Vers — 40° elle se solidifie, et perd à peu près son odeur. Si on l'abandonne à l'air elle se dépouille peu à peu de tout son gaz.

52. **Action de l'ammoniaque sur l'économie. Ses emplois.** — L'ammoniaque appliquée sur la peau détermine une cuisson vive accompagnée de rubéfaction; si l'action est prolongée, il en résulte une vésication. On l'emploie avec succès pour cautériser la piqûre des cousins, des abeilles. Le baume Opodeldoch lui doit ses propriétés excitantes, la pommade de Gondret et l'eau de Luce, leur faculté vésicante. Elle entre dans la composition de l'eau sédative.

Ingérée à la dose de quelques grammes, elle amène une vive inflammation du canal digestif et produit une vésication énergique aux parties touchées; c'est donc un caustique énergique. A petite dose elle provoque la sueur et excite les fonctions des muqueuses et des reins.

Sa vapeur, respirée en petites quantités pendant quelques temps, active la guérison du rhume de cerveau. A haute dose elle détermine une inflammation rapide et violente du système respiratoire.

On l'emploie quelquefois en potion contre l'ivresse, pour saturer l'acide carbonique qui s'est développé en grand excès. Les vétérinaires en font usage pour arrêter les météorisations produites chez les bestiaux qui ont mangé une trop grande quantité de fourrage vert.

L'ammoniaque est employée fréquemment dans les labora-

toires comme réactif; elle est utilisée dans les arts, et notamment dans la teinture.

53. **Action toxique de l'ammoniaque, recherche de ce corps.** — L'ammoniaque entre pour une part dans les effets fâcheux des émanations paludéennes et dans les asphyxies qu'occasionne la vidange des fosses d'aisance; 1/50 de ce gaz dans l'air fait périr un oiseau. M. Louis Orfila, ayant placé un chien dans une boîte renfermant 9 parties d'air et 1 partie de gaz ammoniac, a vu cet animal en proie au bout de cinq minutes à des convulsions tétaniques. On a retiré l'animal après 15 minutes; il était couché comme s'il était mort, la sensibilité était presque éteinte, et il mourut quelques heures après.

L'ammoniaque fait partie des poisons irritants.

Les empoisonnements par l'ammoniaque liquide sont rares, cependant on cite plusieurs suicides réalisés au moyen de cet agent : 30 grammes d'ammoniaque liquide du commerce ont amené la mort au bout de 19 jours; 250 grammes d'eau sédative ont eu le même résultat après 8 jours.

Les symptômes sont la brûlure de la langue et du palais, d'affreux déchirements d'estomac, la perte de la voix, une violente oppression, des selles involontaires, une soif ardente, une inflammation très-forte, la cautérisation des muqueuses avec hémorrhagie, enfin une vive excitation du système nerveux.

A l'autopsie, on remarque une rougeur très-forte des membranes muqueuses du tube digestif. Enfin le sang est fluide et incoagulable.

Le traitement consiste en boissons acidulées et mucilagineuses, l'eau tiède vinaigrée, par exemple, et en calmants.

La recherche de l'ammoniaque est illusoire si elle n'est pas immédiate, parce que ce corps s'évapore sans laisser de traces, et qu'il est produit dans la putréfaction des matières animales. Mais, si l'autopsie est immédiate, la recherche est des plus simples. Les matières des vomissements ou le tube digestif coupé en petits fragments sont introduits rapidement avec de l'eau dans une grande cornue de façon à en faire une bouillie liquide.

On adapte à la cornue une allonge et un récipient bien refroidi contenant quelques centimètres cubes d'eau, et on distille lentement dans un bain d'eau salée. Le liquide recueilli dans le récipient exhale l'odeur de l'ammoniaque; il est fortement alcalin, et il répand des fumées au contact d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique si la solution est assez concentrée. Dans le

cas où elle serait trop étendue, on saturerait la liqueur distillée avec de l'acide sulfurique, on évaporerait à sec au bain-marie, et on distillerait le résidu avec de la potasse en solution concentrée dans une petite cornue munie d'un récipient bien refroidi contenant quelques gouttes d'eau. La solution distillée présente les caractères donnés plus haut; de plus, elle noircit le calomel, elle donne avec quelques gouttes de sulfate de cuivre dissous une belle coloration bleue; enfin, et surtout, elle fournit avec une solution de chlorure de platine un précipité cristallin jaune clair.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'AZOTE.

54. L'azote forme avec l'oxygène cinq composés qui nous ont servi d'exemple lorsque nous avons établi la loi des proportions multiples.

Si l'on cherche quel est le poids d'azote qui est uni à 8 d'oxygène, équivalent de ce corps, dans le protoxyde d'azote, on trouve que c'est 14. Considérons ce poids comme l'équivalent de ce corps, et rapportons-y la composition des cinq combinaisons On a :

14	d'azote	et	8	d'oxygène	forment le protoxyde,
14	—	2 ×	8	—	le bioxyde,
14	—	3 ×	8	—	l'acide azoteux,
14	—	4 ×	8	—	l'acide hypoazotique,
14	—	5 ×	8	—	l'acide azotique.

Si l'on cherche pareillement le volume d'azote qui se combine à 1 volume d'oxygène, équivalent de ce corps, dans le protoxyde, on trouve que c'est 2 volumes. Nous en conclurons que l'équivalent de l'azote est 2 volumes, et si nous rapportons la composition de ces cinq oxydes à 2 vol. d'azote, nous trouvons que,

Azote.		Oxygène.		
2 vol.	s'unissent à	1 vol.	pour former	2 vol. de protoxyde d'azote,
2 vol.	—	2 vol.	—	4 vol. de bioxyde d'azote,
2 vol.	—	3 vol.	—	vol. inconnu d'acide azoteux,
2 vol.	—	4 vol.	—	4 vol. d'acide hypoazotique,
2 vol.	—	5 vol.	—	vol. inconnu d'acide azotique.

Les deux règles de Gay-Lussac sont vérifiées par la composition du protoxyde, du bioxyde d'azote et de l'acide hypoazotique (1).

(1) Dans la théorie moléculaire, la formule du protoxyde d'azote est Az^2O, *parce que ce corps est formé de 2 vol. Az et de 1 vol. O condensés en 2 volu-*

PROTOXYDE D'AZOTE.

SYNONYMES : Gaz hilarant, gaz du paradis.

Découvert en 1772 par Priestley.
Az O = 22. Cet équivalent représente 2 vol.
Densité rapportée à l'air, 1,527.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 44.
Formule moléculaire, Az^2O.
Liquéfiable à — 88°, solidifiable au-dessous de — 100°.

55. **Préparation.** — On l'obtient en décomposant *lentement* par la chaleur (*fig.* 55) l'azotate d'ammoniaque dans une cornue en verre munie d'un tube de dégagement :

$$AzH^4O,AzO^5 = 2\,AzO + 4\,HO.$$

Fig. 55.

Comme il ne se dégage que de l'eau et du protoxyde d'azote, il ne reste absolument rien dans la cornue, si l'on poursuit l'opération, tant qu'il reste du sel fondu.

Propriétés. — Ce gaz est incolore, dépourvu d'odeur, et doué d'une saveur sucrée. Sir H. Davy, ayant respiré du protoxyde d'a-

mes. La formule du bioxyde d'azote est Az O, parce que ce corps est formé de 1 vol. Az et 1 vol. O réunis en 2 volumes. La formule de l'acide azoteux est Az^2O^3 parce que 2 vol. d'Az et 3 vol. O forment ce corps. La formule de l'acide hyponzotique est Az^2O^4; *2 vol. Az et 4 vol. d'O* forment ce corps. La formule *de l'acide azotique est* Az^2O^5 *parce que 2 vol. Az* et 5 vol. d'O forment ce corps.

zote, s'endormit et éprouva des rêves agréables. Ces expériences se répétèrent avec frénésie en Angleterre, et même en France : de là les noms de gaz hilarant, de gaz du paradis, sous lesquels on le désigna. Des accidents, survenus à la suite d'inhalations de protoxyde d'azote, impur probablement, firent renoncer à ces expériences.

Des essais plus récents ont montré que l'inhalation de ce gaz est sans danger lorsqu'il est pur, et on a parfaitement établi qu'il agit à la façon de l'éther et du chloroforme, c'est-à-dire qu'il détruit momentanément la sensibilité, que c'est un corps anesthésique.

Un dentiste de Paris, M. Préterre, l'utilise aujourd'hui pour endormir les personnes à qui l'on doit faire une opération, et son emploi s'est montré sans danger.

Il est assez soluble dans l'alcool, et l'eau en dissout son propre volume à 5°.

Faraday a montré qu'il se liquéfie à la température de 0° sous une pression de 30 atm. M. Natterer en a préparé le premier une assez grande quantité, et aujourd'hui on l'obtient avec abondance et facilité dans un appareil construit d'après les conseils de M. Dumas par M. Bianchi. C'est un liquide très-mobile et limpide, bouillant à — 88°. Projeté dans une capsule rouge il entre en caléfaction, et, comme il s'évapore avec une certaine rapidité, si on place la boule d'un tube thermométrique dans ce liquide, le mercure s'y gèle, de sorte que l'on a le curieux phénomène du mercure solidifié dans un vase incandescent. Lorsque l'on verse du protoxyde d'azote dans un tube bouché, puis qu'on y ajoute du mercure, ce métal tombe au fond, mais il s'y congèle. Supposons ensuite qu'on jette un charbon incandescent dans ce tube, le protoxyde d'azote se décompose aussitôt, et son oxygène brûle le charbon avec un vif éclat.

Ce gaz est remarquable aussi par son pouvoir comburant, ce qui s'explique, car il renferme plus du tiers de son poids d'oxygène. Ainsi une bougie, du charbon, du phosphore à peine allumés, s'y embrasent avec une énergie qui rappelle la combustion de ces corps dans l'oxygène. Cependant il faut une certaine température pour que la séparation de l'oxygène et de l'azote ait lieu, et l'on remarque que si le soufre, fortement embrasé, continue à brûler dans ce gaz, il s'éteint au contraire, si l'on n'a fait que l'allumer faiblement.

Lorsque l'on met le feu à un mélange de protoxyde d'azote et

d'hydrogène ou qu'on y fait passer une étincelle électrique, il y a formation d'eau et d'azote avec une vive explosion,

$$Az\ O + H = HO + Az.$$

Cette égalité montre qu'il faut employer des volumes égaux des deux gaz.

On profite de cette propriété pour déterminer la composition de ce gaz. On opère dans l'eudiomètre exactement comme pour l'air.

Fig. 56.

On pourrait aussi chauffer un volume connu de ce gaz avec un corps avide d'oxygène, tel que le sulfure de barium. On fait l'expérience dans une cloche courbe, comme lorsqu'on analyse l'air par le phosphore (*fig.* 56).

On trouve par l'une et l'autre de ces méthodes que ce gaz renferme la moitié de son volume d'oxygène et son volume d'azote.

Le bioxyde d'azote fournit un moyen très-simple de distinguer le protoxyde d'azote et l'oxygène. Quelques bulles de bioxyde colorent en rouge l'oxygène et laissent le protoxyde d'azote tout à fait incolore.

BIOXYDE D'AZOTE.

Découvert par Hales, en 1772.

Az O^2 = 30. Cet équivalent = 4 volumes.
Densité rapportée à l'air, 1,039.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 30.
Formule moléculaire, AzO.
On n'a pas réussi à le liquéfier.
Propriété caractéristique. Extrêmement avide d'oxygène.

56. **Préparation.** — On traite, dans l'appareil qui sert à préparer l'hydrogène, des copeaux de cuivre par de l'eau que l'on acidule peu à peu par l'acide azotique (*fig.* 57).

Dans le commencement on voit beaucoup de bulles de bioxyde d'azote s'élever hors du liquide, et cependant aucun gaz ne sort par le tube de dégagement. Cela tient à ce que le bioxyde d'azote s'unit à l'oxygène de l'atmosphère du flacon, pour former de l'a-

cide hypoazotique qui s'absorbe dans l'eau acide; il se fait même un vide partiel dans l'appareil. Mais bientôt tout l'oxygène de l'air étant absorbé, la pression se déclare, et le gaz se dégage.

Fig. 57.

Il se forme, en outre, de l'azotate de cuivre, dont la présence se manifeste par la teinte bleue verdâtre du liquide,

$$4\,(Az\,O^5\,HO) + 3\,Cu = 3\,(Cu\,O, Az\,O^5) + 4\,HO + Az\,O^2.$$

Propriétés. — C'est un gaz incolore, permanent, et très-peu soluble dans l'eau.

A peine a-t-il le contact de l'oxygène ou de l'air qu'il absorbe la moitié de son volume d'oxygène, en donnant des vapeurs orangées du gaz $Az\,O^4$:

$$Az\,O^2 + O^2 = Az\,O^4.$$

C'est sa propriété caractéristique.

Elle s'oppose à ce que l'on puisse jamais connaître l'odeur et la saveur de ce gaz.

Cette expérience prouve aussi que ce gaz a plus d'affinité pour l'oxygène que le protoxyde d'azote, et l'on comprend qu'il retienne l'oxygène plus énergiquement que le protoxyde. C'est ce qui a lieu : en effet le bioxyde d'azote résiste bien mieux que le protoxyde à l'action décomposante de la chaleur, et il faut que les corps soient très-combustibles ou que leur température soit très-élevée pour que le bioxyde d'azote se détruise et les oxyde. Ainsi, le soufre s'éteint dans ce corps, et le charbon n'y brûle que s'il a été fortement embrasé.

Le phosphore, l'hydrogène sont toujours oxydés par ce corps, et il en est de même de plusieurs composés combustibles, du sulfure de carbone, par exemple. Si l'on agite quelques gouttes de ce composé avec du bioxyde d'azote, et qu'on en approche un corps enflammé, le mélange prend feu et brûle avec une flamme violacée très-éclairante et très-apte à produire des réactions chimiques.

On le reconnaît, et on le sépare des autres gaz en l'agitant avec du sulfate de protoxyde de fer dissous : il s'absorbe en prenant une teinte brune foncée. On détermine sa composition comme celles de l'air et du protoxyde d'azote.

ACIDE AZOTEUX.

$Az\ O^3$.

57. Ce corps, d'une préparation difficile, d'une conservation impossible à l'état de liberté, prend naissance lorsque l'on traite l'acide hypoazotique par une petite dose d'eau bien froide,

$$2\,(Az\,O^4) = Az\,O^3 + AzO^5.$$

L'acide azoteux forme un liquide bleu au-dessous d'une couche blanche d'acide azotique. Ce liquide bleu distille en se décomposant à une température inférieure à 0°. On l'obtient plus pur en dirigeant de l'oxygène et un excès de bioxyde d'azote dans un tube refroidi.

Les azotites sont plus stables. L'azotite de potasse s'obtient en calcinant au rouge sombre l'azotate de potasse tant qu'il se dégage des bulles d'oxygène à cette température. Si l'on chauffait plus fort l'azotite, se décomposerait à son tour, et le résidu serait de la potasse.

L'azotite de potasse traité par de l'azotate d'argent donne de l'azotite d'argent insoluble,

$$Ag\,O,\,Az\,O^5 + KO\,Az\,O^3 = Ag\,O,Az\,O^3 + KO\,Az\,O^5.$$

ACIDE HYPOAZOTIQUE.

SYNONYMES : vapeur nitreuse, hypoazotide.

$Az\,O^4 = 56$. Cet équivalent représente 4 vol. vers 70°.
Densité rapportée à l'air = 1,70.
Formule moléculaire, $Az^2\,O^4$ (1).
Bout à + 22°, se solidifie à — 9°.

(1) D'après MM. Wanklyn et Playfair, la vapeur de ce corps est deux fois plus condensée vers le point d'ébullition (22°) que vers 70°. Ils considèrent alors

38. **Préparation. Propriétés.** — Pour le préparer, chauffe lentement au rouge sombre de l'azotate de plomb pa *faitement* desséché :

$$PbO,AzO^5 = PbO + O + AzO^4.$$

On fait passer le mélange d'oxygène et d'acide hypoazotique da un tube en U refroidi par de la glace et du sel. La vapeur nitreu s'y condense, et l'oxygène le traverse et s'en échappe (*fig.* 58).

Fig. 58.

C'est un liquide mobile, jaunâtre s'il est bien anhydre, ble tre s'il renferme de l'eau. Ce liquide doit être conservé dans vases fermés, parce qu'il s'évapore très-rapidement, et pa qu'il est décomposé instantanément par l'eau.

Quand il y a peu d'eau on a :

$$2Az\,O^4 + HO = AzO^5HO + Az\,O^2.$$

Si l'eau est en excès, l'acide azoteux est détruit et changé bioxyde d'azote,

$$3\,Az\,O^4 + 2HO = 2\,(AzO^5\,HO) + Az\,O^2.$$

Les bases se comportent comme l'eau dans le premier ca

$$2\,KO + 2\,Az\,O^4 = KO,Az\,O^5 + KO,Az\,O^3.$$

Nous conclurons de cette dernière action, que l'acide hyp

la condensation vers 22° comme la condensation normale, et ils suppo que la vapeur se dissocie à une température plus élevée en doublant de volu En admettant cette interprétation, 2 atomes d'azote sont unis dans cette va à 4 atomes d'oxygène, et ces atômes se condensent en occupant le même vol que la molécule (2 atomes) d'hydrogène ; par conséquent la formule mol laire de ce corps serait $Az^2\,O^4$, et le poids de sa molécule serait 92.

tique n'est pas un acide proprement dit, puisqu'il ne sature pas les acides : de là les noms de vapeur nitreuse, d'hypoazotide sous lesquels on le désigne souvent. Lorsqu'on traite ce corps par du brome à une basse température il se forme le composé Az O^4 Br.

Ce corps traité par l'eau donne l'acide azotique hydraté :

$$Az\ O^4\ Br + 2\ HO = Az\ O^5\ HO + H\ Br.$$

L'acide hypoazotique est le produit dans lequel se résolvent les autres composés oxygénés de l'azote lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

L'analyse de la vapeur nitreuse montre qu'elle est formée de 2 volumes d'azote et de 4 volumes d'oxygène condensés en 4 volumes.

ACIDE AZOTIQUE.

SYNONYMES : acide nitrique, eau forte.

Az O^5, HO = 63.
Bout à 86°, se solidifie vers — 55°. Densité, 1,52.
Propriété caractéristique. Acide très-oxydant.

59. **État naturel. Théorie de la nitrification.** — Il existe dans l'air de l'acide nitrique, ou des composés nitreux en petite quantité, car si, à l'exemple de M. Cloëz, on fait passer une vingtaine de mètres cubes d'air dans une solution de carbonate alcalin, on constate que ce sel contient de petites quantités de nitrate.

Les plâtras renferment toujours une faible quantité de nitrates, et on a pendant longtemps employé ces matières à la fabrication du nitre. Lorsque ces plâtras proviennent d'étables ou d'écuries, et en général de localités où des matières animales ont séjourné, leur richesse en nitrates est beaucoup plus considérable.

Le nitrate de potasse se rencontre en efflorescences dans les pays chauds, et des bancs considérables de nitrate de soude sont exploités au Pérou et surtout au Chili.

Comment est produit cet acide azotique? Par différentes causes.

1° L'azote et l'oxygène, les éléments de l'air, se combinent lentement et en petite quantité sous l'influence des étincelles électriques. C'est Cavendish qui le premier a fait cette expérience : il a constaté que si l'on absorbe l'acide produit, au fur et à mesure de sa formation, en faisant plonger le tube dans une solution alcaline, tout l'azote peut être changé en nitrate.

La combinaison est plus rapide si l'on ajoute à l'azote et à l'oxygène un volume double du mélange tonnant d'oxygène et

d'hydrogène, et elle est complète s'il y a 14 volumes d'hydrogène pour 1 volume d'azote.

Gay-Lussac a constaté que 2 volumes d'azote absorbent 5 volumes d'oxygène.

Dans ces diverses circonstances, il se forme de l'ozone, et la production de ce corps précède probablement la nitrification.

2° MM. Bence-Jones et Schonbœin ont constaté que la combustion dans l'air du charbon, du gaz, des corps gras, donne naissance à de petites quantités d'acide nitrique; et, d'après M. Cloëz, toute oxydation dans l'air en présence de l'eau fournit des composés nitriques.

3° La vaporisation rapide de l'eau dans un vase métallique détermine la production d'une minime production d'acide nitrique.

4° Nous avons vu que l'action de l'oxygène sur l'ammoniaque, en présence du platine spongieux, détermine le changement de ce corps en acide nitrique. C'est un phénomène de cet ordre qui détermine la production abondante des nitrates au pied des édifices, et dans les étables, parce que les déjections animales fournissent des quantités notables d'ammoniaque. Le corps poreux est la pierre elle-même, et son efficacité s'accroit de ce qu'elle renferme de la chaux, c'est-à-dire une base qui sature l'acide au fur et à mesure de sa formation.

Préparation. — On introduit dans une cornue en verre des poids égaux d'azotate de potasse et d'acide sulfurique, en ayant soin de verser l'acide sulfurique à l'aide d'un tube à entonnoir afin qu'il n'en reste pas dans le col de la cornue. On

Fig. 59.

introduit le col du vase dans la panse d'un grand ballon, et on chauffe légèrement après avoir entouré le récipient d'un linge plongeant dans de l'eau maintenue froide (*fig.* 59).

Il se dégage, au début, de l'acide nitrique coloré par des vapeurs nitreuses, qui sont dues à ce que l'acide nitrique est en partie désoxygéné par le grand excès d'acide sulfurique qui est dans l'appareil à ce moment.

On est averti de la fin de l'opération par la réapparition des vapeurs rutilantes, dues à ce que l'on est obligé de chauffer plus fort pour décomposer les dernières portions du nitrate.

Voici la réaction :

$$KO\ Az\ O^5 + 2\ SO^3\ HO = KO\ HO\ 2\ SO^3 + Az\ O^5\ HO,$$
$$\text{ou}\quad K\ Az\ O^6 + H^2\ S^2\ O^8 = KH\ S^2\ O^8 + H\ Az\ O^6.$$

KO, AzO^5 pesant 101 et 2 (SO^3 HO) pesant 98, on s'explique pourquoi l'on doit prendre poids égaux environ des deux corps.

Il vaut mieux substituer l'azotate de soude à l'azotate de potasse parce qu'il ne faudra employer, pour obtenir le même poids 54 d'acide azotique, que 85 de ce sel : NaO $AzO^5 = 85$. L'action est tout à fait semblable.

Dans les arts on remplace la cornue en verre par des cylindres en fonte dont le fond postérieur, mobile (*fig.* 60), permet de

Fig. 60.

charger et de décharger à volonté les matières, ou bien par des chaudières en fonte se chargeant par un couvercle supérieur. Ces appareils se ferment avec du lut. On recueille les vapeurs dans des bonbonnes en grès remplies à moitié d'eau. La vapeur acide s'échapperait par les joints lutés si elle avait à vaincre la pression d'une colonne d'eau pour se dégager; et alors on fait arriver le tube, qui amène la vapeur dans les bonbonnes, auprès de la surface de l'eau sans qu'il y ait immersion.

On recueille dans une série spéciale de bonbonnes l'acide co-

loré qui se dégage au commencement et à la fin de l'opération.

On fait usage dans les arts de l'azotate de soude du Chili, qui, outre qu'il dégage plus d'acide que l'azotate de potasse, ne vaut que

45 fr. les 100 kilogr., tandis que le prix de ce dernier est de 60 fr. les 100 kilogr.

L'acide nitrique du commerce renferme souvent de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.

Pour reconnaître la présence du premier on étend d'eau la liqueur, et on y verse de l'azotate de baryte : il se fait un précipité blanc. L'acide chlorhydrique se reconnaîtra au précipité blanc de chlorure que le nitrate d'argent donnera dans la liqueur.

Pour enlever ces acides on verse du nitrate de baryte et du nitrate d'argent dans l'acide impur, et on distille. Le sulfate de baryte et le chlorure d'argent restent dans la cornue :

$$SO^3\,HO + BaO,Az\,O^5 = BaO,SO^3 + AzO^5\,HO,$$
$$HCl + Ag\,O,Az\,O^5 = Ag\,Cl + AzO^5\,HO.$$

On remplace dans les arts l'azotate d'argent par l'azotate de plomb.

On voit que les impuretés sont enlevées et qu'une petite quantité d'acide nitrique est formée dans ces réactions.

60. **Propriétés.** — L'acide azotique obtenu avec l'azotate anhydre et l'acide sulfurique monohydraté a pour formule AzO^5,HO.

C'est un liquide incolore qui chauffé, ou même exposé à la lumière, se décompose en oxygène, en eau et en vapeurs nitreuses qui le teintent en jaune. Au rouge, cette destruction est complète.

Il répand des fumées à l'air parce qu'il est volatil, et qu'il rencontre dans l'air de la vapeur d'eau avec laquelle il forme un hydrate, dont la tension de vapeur est trop faible pour qu'il reste latent, et il se précipite alors sous forme de brouillard.

Cet hydrate contient 14 pour 100 d'eau ; sa densité est 1,52. Il bout à 86°. Si on l'étend de façon que sa densité s'abaisse à 1,42 et qu'on distille le nouveau liquide, il bout en entier à 123°. C'est un hydrate dont la formule est $AzO^5\,4HO$, mais, comme il se décomposerait à la distillation sous une autre pression que celle de $76^{c.m.}$, ce n'est pas un composé défini.

Toutes les fois qu'on distille à la pression ordinaire un acide *dont la densité* est supérieure à 1,42, il passe plus d'acide que

d'eau, et les dernières portions sont de l'acide à 1,42, bouillant à 123°. Si l'on fait la même opération avec un acide d'une densité inférieure à 1,42, il passe d'abord plus d'eau que d'acide, et les dernières parties contiennent encore l'acide à 1, 42, car elles distillent 123°.

L'acide monohydraté attaque les métalloïdes, sauf l'oxygène, l'azote, le chlore et le brome. Avec le phosphore la réaction est si énergique qu'il faut étendre l'acide nitrique de un à deux volumes d'eau.

L'attaque des métaux est en général plus énergique par l'acide nitrique quadrihydraté ou légèrement étendu que par l'acide fumant; ce qui tient à ce que les nitrates sont généralement insolubles dans les acides concentrés.

Cette explication n'est pas toujours acceptable, car ce fait se présente avec l'étain, et ce métal n'est pas changé en nitrate par l'acide nitrique, mais il fournit un oxyde, l'acide stannique. L'antimoine est également transformé en un oxyde acide.

Lorsque l'acide est extrêmement étendu certains métaux, comme le cuivre, ne s'attaquent pas, mais si l'on ajoute à cet acide une trace d'un nitrite ou d'acide hypoazotique, la réaction se déclare.

L'attaque de l'acide nitrique par l'étain et le fer présente des phénomènes curieux et partiellement inexpliqués.

L'étain est tout à fait inattaqué par l'acide monohydraté; si l'on y ajoute de l'eau une vive oxydation se déclare. Il se produit une poudre blanche qui est de l'acide stannique SnO^2.

Avec le fer, il se passe un phénomène plus singulier encore. Si, après avoir traité des pointes de Paris par de l'acide monohydraté, on enlève cet hydrate, et si alors on le remplace par de l'acide étendu qui attaque ces clous directement, ils restent tout à fait intacts : ce fer est devenu *passif*. Mais il suffira de les toucher avec un métal, du cuivre, ou même avec une pointe de Paris qui n'a pas eu le contact de l'acide, pour que les clous passifs deviennent immédiatement attaquables.

Lorsque le métal est très-oxydable, comme l'étain, le zinc, il se forme, outre le bioxyde d'azote, du protoxyde d'azote, et même de l'ammoniaque. Dans ce cas l'acide azotique n'est pas seul à céder de l'oxygène, l'eau de l'acide intervient également, et c'est l'hydrogène de l'eau mis en liberté qui forme du gaz ammoniac avec l'azote de l'acide azotique. Si l'on verse un excès de potasse dans le *verre où l'on a oxydé l'étain* par l'acide azotique, *il se dégage beaucoup d'ammoniaque*, car un papier de tournesol

rouge exposé aux vapeurs bleuit aussitôt avec énergie. Lorsque l'acide est très-étendu cette double réaction est tellement complète qu'il ne se dégage aucun gaz.

Lorsque l'on fait passer de l'hydrogène et de l'acide azotique en vapeur dans un tube chauffé, ce dernier composé est détruit; il se forme de l'azote et de la vapeur d'eau.

L'acide azotique est décomposé par l'hydrogène en présence de la mousse de platine légèrement chauffée. Il se produit de l'ammoniaque, car un papier rouge de tournesol bleuit énergiquement au bout du tube. L'hydrogène est placé dans un gazomètre; il passe dans un flacon à demi rempli de solution d'acide azotique, et le mélange rencontre la mousse de platine dans un tube horizontal légèrement chauffé.

Un courant de bioxyde d'azote décompose l'acide azotique très-concentré et le colore en une teinte orangée qui indique la production d'acide hypoazotique. Avec de l'acide azotique plus étendu la coloration est bleue, parce qu'il se produit de l'acide azoteux. Si la concentration de la liqueur est intermédiaire, la liqueur est verte. Enfin, si l'acide est très-étendu, il reste incolore, parce que le bioxyde d'azote ne le décompose pas.

L'acide azotique concentré attaque énergiquement les matières organiques:

Soit, pour en oxyder les divers éléments; du crin chauffé dans la vapeur d'acide azotique concentré s'y détruit avec une combustion vive. Soit, pour donner des produits de substitution de l'acide hypoazotique à l'hydrogène; ainsi, la benzine, $C^{12}H^6$, s'échauffe considérablement au contact de l'acide monohydraté, et donne un corps lourd, appelé la nitrobenzine, ou la fausse essence d'amandes amères en raison de son odeur,

$$\underbrace{C^{12}\,H^5\,H}_{\text{benzine.}} \qquad \underbrace{C^{12}\,H^5\,(Az\,O^4)}_{\text{nitrobenzine.}}$$

Le coton-poudre est un produit du même ordre qui s'obtient de la même manière.

Acide azotique anhydre. — L'acide azotique anhydre n'a été obtenu que ces années dernières par M. H. Sainte-Claire-Deville.

Ce savant y est arrivé en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'azotate d'argent fondu chauffé vers 55° :

$$Ag\,O,\,Az\,O^5 + Cl = Ag\,Cl + Az\,O^5 + O.$$

On le sépare de l'oxygène, en le condensant dans un tube en U refroidi.

Il est solide, cristallisé, fusible à 29° 5; il bout vers 48° à 50°.

Il détone à la lumière, par une faible élévation de température, et sous l'influence d'un agitation même très-faible.

61. **Caractères de l'acide azotique et des azotates.** — 1° Cet acide dégage des vapeurs rutilantes lorsqu'on le chauffe avec du cuivre. Si c'était un azotate, on ajouterait de l'acide sulfurique pour mettre l'acide azotique en liberté.

2° L'acide nitrique détruit la couleur bleue de l'indigo.

3° Il colore en jaune la soie, les tuyaux de plume et en général les tissus animaux.

4° Le caractère le plus sensible est le suivant : on délaye un peu de sulfate de fer dans l'acide sulfurique pur; le mélange reste incolore. Si l'on y ajoute un cristal ou deux d'un azotate il se produit une coloration rose ou brune.

5° Les azotates fusent sur les charbons ardents.

Le composé Az O^4 Br (58) mis en présence de l'eau se détruit; voici la réaction :

$$\begin{matrix}\text{Az } O^4 \\ \text{Br}\end{matrix} + \begin{matrix}\text{H} \\ \text{H}\end{matrix}\Big\} O^2 = \begin{matrix}\text{Az } O^4 \\ \text{H}\end{matrix}\Big\} O^2 + \text{H Br}.$$

Cette réaction met en évidence cette idée de Gerhardt, que l'eau est un type auquel se rattachent une foule de corps, les acides et les sels. Ainsi nous avons :

$\begin{matrix}\text{H} \\ \text{H}\end{matrix}\Big\} O^2$.	$\begin{matrix}\text{AzO}^4 \\ \text{H}\end{matrix}\Big\} O^2$.	$\begin{matrix}\text{Az } O^4 \\ \text{Az } O^4\end{matrix}\Big\} O^2$.	$\begin{matrix}\text{Az } O^4 \\ \text{K}\end{matrix}\Big\} O^2$.
Eau.	Acide azotique ordinaire.	Acide azotique anhydre.	Azotate de potasse.

L'acide officinal est le composé Az O^5 4HO, bouillant à 123° sous la pression de $76^{c.m.}$ Sa densité est 1,422; il contient 40 pour 100 d'eau.

62. **Applications.** — L'acide nitrique est fréquemment employé dans les laboratoires comme réactif oxydant, ou pour produire des azotates. Tous ces sels sont solubles dans l'eau. L'industrie en consomme annuellement de fortes proportions surtout pour la fabrication de l'acide sulfurique, de la nitrobenzine, de l'acide oxalique, etc.

Voici un tableau dû à M. Kolb, qui indique la quantité d'acide réel contenue dans un acide d'une densité donnée :

Densités.		Poids d'acide réel sur 100 parties.
à 0°	à 15°	
1559	1530	85,71
1481	1456	67,71
1420	1400	55,77
1371	1353	48,08
1328	1312	42,00
1200	1185	25,71
1115	1105	14,97
1050	1045	6,62

La vapeur d'acide azotique délayée dans beaucoup d'air a été conseillée dans l'origine comme désinfectant. On s'en sert quelquefois en lotions pour le lavage des ulcères fétides, et en limonade dans le traitement de certaines maladies de la peau et de certaines affections syphilitiques. On emploie aussi quelquefois l'acide nitrique alcoolisé; cette préparation se fait avec 100 grammes d'acide nitrique qu'on verse peu à peu dans un flacon renferment 300 grammes d'alcool à 90°. Enfin on se sert de cet acide pour préparer la pommade nitrique ou oxygénée.

Action toxique de l'acide azotique, sa recherche. — L'acide nitrique, comme les acides énergiques d'ailleurs, mis au contact d'une matière animale, l'altère et la désorganise : on nomme ces corps des *caustiques,* ils produisent une escarre, une cautérisation.

C'est un poison corrosif comme tous les acides énergiques. Non-seulement il désorganise les tissus, mais de plus il les jaunit fortement. Ce dernier caractère suffit souvent à lui seul pour faire reconnaître l'empoisonnement par cet agent : les lèvres et la langue sont tuméfiées et recouvertes d'un enduit jaune; quelquefois même la peau se détache en pellicules orangées.

Comme contrepoison il faut introduire dans l'estomac beaucoup d'eau tiède pour diluer l'acide et faire vomir, puis se hâter d'administrer une base ou un carbonate; la magnésie, la chaux ou leurs carbonates sont ceux qu'il faut préférer.

Pour le reconnaître on fait macérer les matières suspectes, restes d'aliments, etc., à deux ou trois reprises avec de l'eau distillée froide, puis on les fait bouillir avec une solution très-étendue de carbonate de potasse et on évapore la liqueur filtrée

à consistance de sirop. Ce résidu est distillé presque à sec avec de l'acide sulfurique. L'acide azotique distille. On sature cette liqueur acide exactement par du carbonate de potasse, et on évapore jusqu'à cristallisation de l'azotate alcalin. On reconnaît ce sel aux caractères 1, 4, 5, que nous venons d'indiquer.

On peut mieux encore, après avoir lavé les matières suspectes avec de l'eau distillée, porter le tout à l'ébullition avec un peu de carbonate de chaux, filtrer, évaporer au bain-marie, et reprendre le résidu par l'alcool, qui dissout l'azotate de chaux. On évapore pour chasser l'alcool, on redissout dans l'eau, et on cherche dans le liquide les caractères des azotates donnés plus haut. Il faut examiner avec attention les habillements de la personne empoisonnée, car les matières des vomissements peuvent y avoir produit des taches jaunes par leur contact prolongé.

Les taches produites par l'acide nitrique ressemblent à celles que fournit l'iode; mais elles s'en distinguent très-aisément, car les taches nitriques augmentent d'intensité quand on les mouille avec une solution alcaline, tandis que les taches d'iode disparaissent.

Pour reconnaître la présence de l'acide nitrique, on découpe ces taches, on les lave avec de l'eau : cette eau devient acide. Le liquide, saturé par du carbonate de potasse, est évaporé à sec, puis traité par les réactifs des nitrates.

Outre les caractères indiqués plus haut, on peut faire encore usage des suivants.

L'acide nitrique, ou un nitrate traité par l'acide sulfurique, donne :

Avec la morphine une coloration rouge que détruit le protochlorure d'étain.

Avec la brucine une teinte rouge de sang, très-accusée, qui devient jaune verdâtre, puis violette au contact du protochlorure d'étain.

Reprenons l'étude des corps de la première famille.

SOUFRE.

S = 16. Cet équivalent représente 1 volume.
Densité de sa vapeur rapportée à l'air, 2,22.
Densité de sa vapeur rapportée à l'hydrogène, ou poids atomique, 32.
Formule atomique S.
Il fond vers 111°. Il bout à 448°.
Corps analogue à l'oxygène.

63. **Extraction.** — Le soufre, se rencontrant à l'état natif aux environs des volcans, a été connu de toute antiquité, en raison de sa couleur jaune, de la facilité avec laquelle il brûle, et de l'odeur âcre qui se dégage dans sa combustion. La Sicile en contient des dépôts considérables autour du cratère de divers volcans éteints, et c'est de cette terre (solfatare) qu'on le retire.

On lui fait subir en Sicile une première distillation très-grossière dans des pots en terre disposés, deux sur le même rang, dans un fourneau dit fourneau de galère (*fig.* 61). La distilla-

Fig. 61.

tion conduite trop rapidement donne, dans des vases semblables placés en dehors du fourneau, du soufre qui a entraîné 6 à 10 pour 100 de terre.

On le redistille en France dans des appareils perfectionnés dont voici le dessin (*fig.* 62).

A, cornue où l'on fait arriver du soufre fondu dans un vase supérieur O par la chaleur perdue du foyer C.

B, chambre de condensation.

la chambre est très-grande et que la distillation soit con- lentement, le soufre se dépose sur les parois en poussière *fleur de soufre*.

Fig. 62.

squ'au contraire on pousse la distillation très-rapidement, ufre échauffe les parois assez fortement pour que ce corps , et forme une nappe liquide sur le sol de la chambre. On écouler dans des moules en bois, légèrement coniques, fer- n bas par un bouchon, et plongeant dans l'eau froide. C'est que l'on obtient les bâtons ou *canons* de soufre du com- e.

Propriétés. — *Soufre solide.* — Le soufre est un corps , jaune citron, sans saveur, qui acquiert par le frottement ur des corps électrisés, et la propriété d'attirer les corps s. Il est également mauvais conducteur de la chaleur, ce létermine des craquements et même la rupture d'un bâ- e soufre qu'on chauffe à la main, parce que les parties eures résistent à la dilatation qu'éprouvent les points uffés par le contact de la main. La densité du soufre solide oisine de 2.

Son point de fusion est voisin de 110°, son point d'ébullition est à 448°.

Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool et l'éther, plus soluble dans les huiles grasses et dans les essences, la benzine par exemple. Il est très-soluble dans le sulfure de carbone, à l'exception d'une de ses variétés. La dissolution de soufre dans le sulfure de carbone, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer des octaèdres droits à base rhombe (système rhombique). Le soufre natif cristallise de cette façon. La densité de ce soufre est 2,03.

Cette cristallisation opérée vers 70° à 80 fournit, outre ces octaèdres, des prismes obliques à base rhombe du système klinorhombique.

Enfin si, après avoir fondu du soufre, on le laisse refroidir lentement et qu'on le décante de façon à obtenir une géode de cristaux, il n'y a plus que des prismes : cette modification a pour densité 1,97. Donc le soufre cristallisé à froid, et le soufre cristallisé à chaud sont sous deux formes incompatibles, et le soufre est un corps dimorphe.

Ce dimorphisme tient à de chaleur latente qui existe dans le soufre prismatique. Les expériences précédentes tendent à le prouver. De plus, si l'on maintient les cristaux octaédriques vers 100° à 103°, ils perdent leur transparence, et passent à la forme prismatique, tandis que, si l'on abandonne les prismes à la température ordinaire, peu à peu ils deviennent opaques, et si on examine alors ces prismes opaques on trouve qu'ils sont formés par un chapelet d'octaèdres droits placés bout à bout. De plus, si l'on mouille les prismes avec du sulfure de carbone, il se dégage de la chaleur et on obtient des octaèdres. Enfin, le soufre prismatique, d'après MM. Favre et Silbermann, dégage en brûlant, par gramme, 44 calories de plus que le soufre octaédrique.

Le soufre en fleur contient toujours une proportion notable de soufre insoluble dans le sulfure de carbone. On le nomme soufre *insoluble* ou soufre *amorphe*. On l'obtient en très-grande quantité en soumettant à un refroidissement brusque du soufre maintenu quelque temps en fusion à une température supérieure à celle à laquelle il s'épaissit.

Ce soufre contient une plus forte quantité de chaleur latente que les deux variétés précédentes, car si on le chauffe à 100°, sa température s'élève soudain à 110°, le soufre fond, et donne le soufre cristallisé. Par conséquent, une certaine quantité de cha-

leur s'est dégagée de cette modification du soufre au moment où elle s'est transformée en soufre cristallisable.

Soufre liquide. — Le soufre fond vers 110° à 120° suivant les variétés. Ils constitue un liquide jaune, coulant comme de l'huile. Mais il se fonce et il s'épaissit au fur et à mesure qu'on le chauffe, à tel point que, vers 200°, il est très-brun, et l'on peut retourner le vase sans que le soufre s'écoule. Chauffe-t-on plus fort, il reprend une certaine liquidité jusqu'à 448°, point où il se volatilise.

Laisse-t-on refroidir ce liquide avec un thermomètre plongé dans le bain, il repasse par tous ces états; mais l'on remarque à certains moments un arrêt dans la colonne thermométrique, ce qui prouve que le soufre liquide contient aussi plusieurs variétés différant les unes des autres par de la chaleur latente.

Si l'on coule dans de l'eau froide du soufre fondu à une température inférieure à son point d'épaississement, il se solidifie en filaments jaunes et cassants, tandis que le soufre chauffé au-dessus et auprès de ce point forme dans l'eau une matière brune, molle et élastique. Cette variété, nommée le soufre *mou*, placée dans une étuve à 95°, se transforme subitement en soufre ordinaire avec une élévation de température suffisante pour porter la masse à 110°. Ce changement a lieu lentement à la température ordinaire, car peu à peu le soufre mou durcit et devient cassant. Le soufre mou traité par le sulfure de carbone laisse une grande quantité de soufre insoluble.

Il y a donc trois variétés de soufre solide, renfermant des quantités variables de chaleur latente :

le soufre octaédrique	obtenu à	froid,
— prismatique	—	vers 110°,
— amorphe	—	au-dessus de 200°.

Soufre gazeux. — La densité de vapeur du soufre, prise à une température peu supérieure à son point d'ébullition, donne le nombre 6, 6; mais à cette température, la vapeur de ce corps n'a pas encore atteint complétement l'état gazeux. A des températures plus élevées, cette densité décroit jusqu'à ce qu'elle atteigne le chiffre de 2,2, ce qui arrive vers 800° (M. Bineau, MM. H. Deville et Troost). A partir de ce point elle reste invariable : c'est donc la densité réelle de cette vapeur.

Rapportée à 1 d'hydrogène, cette densité est 32, ce qui signifie que si un volume d'hydrogène pèse 1, le même volume de soufre pèsera 32 : en conséquence son poids atomique est 32.

Le soufre prend feu à l'air vers 250° en donnant de l'acide sulfureux, dont chacun connaît l'odeur suffocante. Le soufre n'est pas combustible seulement en présence de l'oxygène, il l'est encore pour les corps de la 2e famille. Vis-à-vis de toutes les autres substances, il joue le rôle d'élément comburant.

Analogies du soufre et de l'oxygène. — Ce pouvoir comburant rattache le soufre à l'oxygène, et il y a entre ces deux corps l'analogie la plus étroite.

On connaît un acide sulfocarbonique, CS^2, correspondant à l'acide carbonique, CO^2; des sulfures métalliques semblables aux oxydes : tels sont les sulfures de potassium KS, KS HS, analogues aux oxydes KO et KO HO, les sulfures de fer, d'étain, de mercure, comparables aux oxydes de ces métaux; des composés organiques sulfurés de même formule que les composés oxygénés.

Applications. — Le soufre est employé quelquefois à l'intérieur comme dépuratif et expectorant, et à haute dose comme purgatif. Mais il est surtout usité pour le traitement des maladies cutanées, et notamment pour la guérison des dartres et de la gale.

Si l'on fait usage de soufre en fleur, on doit toujours le laver, à plusieurs reprises, avec de l'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau, qui surnage le soufre, soit sans action sur le papier de tournesol.

L'acide contenu dans la fleur de soufre est l'acide sulfurique. Il s'est formé, pendant la sublimation du soufre dans les chambres, de l'acide sulfureux, qui, retenu dans les pores du soufre, s'est changé en acide sulfurique au contact de l'air humide.

On connaît en pharmacie, sous le nom de *magistère de soufre*, une variété de soufre odorante, blanchâtre, très-divisée, et par suite très-attaquable et très-active.

Le soufre précipité se prépare en traitant un polysulfure par un acide comme l'acide chlorhydrique. Le mieux est de délayer dans un litre d'eau

100 gr. de soufre en fleur et 300 gr. de chaux éteinte,

de faire bouillir pendant une demi-heure en remplaçant de temps en temps l'eau qui se vaporise, et de jeter sur un filtre.

On lave ce filtre, deux ou trois fois, on étend de beaucoup d'eau et on sursature la liqueur par de l'acide chlorhydrique étendu. Le soufre se précipite; on le lave et on le sèche.

On peut encore faire bouillir une solution de monosulfure de

sodium avec du soufre en fleurs, filtrer, et précipiter le soufre de cette liqueur par l'acide chlorhydrique.

Le soufre s'administre rarement seul. On le mélange à diverses matières, à la magnésie, au sucre, au cérat, à l'axonge, au savon, à divers sels.

Suivant M. Hannon, le soufre mou serait un sudorifique, et se comporterait comme stimulant sur les poumons et l'appareil circulatoire; il agirait en résumé comme les sulfures, tout en n'ayant pas leur odeur fétide et leur causticité.

Les emplois pharmaceutiques du soufre n'en consomment que de petites quantités. Il n'en est pas de même de ses usages industriels, et l'on peut pour ainsi dire évaluer la puissance industrielle d'un pays à la quantité de soufre qu'il consomme.

L'importation en France était de 7 millions de kil. en 1820.

Elle s'était élevée à 36 millions en 1858.

Le tiers environ sert à la fabrication de l'acide sulfurique. Le reste se répartit entre diverses industries, au premier rang desquelles sont celles de la poudre à tirer, des allumettes, et du soufrage de la vigne.

COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC LE SOUFRE.

On en connaît deux :

Le protosulfure d'hydrogène ou l'acide sulfhydrique HS,
Le bisulfure d'hydrogène . . . . . HS^2.

ACIDE SULFHYDRIQUE.

Découvert par Scheele.

Synonymes : hydrogène sulfuré, gaz hépathique.

HS = 17; cet équivalent représente 2 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air 1,19. Poids du litre, 1^{gr},50.
Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 34.
Formule atomique, H^2 S.
Liquéfiable sous 16 atmosphères, solidifiable à — 80°.
Propriété caractéristique. Corps très-réducteur.

65. **État naturel et préparation.** — L'hydrogène sulfuré se dégage souvent du sein de la terre dans les localités volcaniques.

L'acide sulfhydrique est le produit dans lequel se résolvent les composés sulfurés si complexes de l'organisation animale et végétale. La moelle, le cerveau de l'homme, certaines plantes, les crucifères, renferment du soufre. Lorsque ces substances se dé-

composent, leur soufre se change en acide sulfhydrique, qui dans le sol se change en sulfure, puis en sulfate de chaux. Ce sel, dissous par l'eau, revient par cette voie aux végétaux et aux animaux, de sorte que là encore il y a un échange merveilleux qui maintient l'ordre dans la nature.

Lorsque ce sulfate de chaux se rencontre dans un port étroit, sous le pavé de nos rues etc, avec des corps réducteurs comme des eaux ménagères, des produits de vidange, ce sel se change en sulfure, duquel l'acide carbonique de l'eau ou de l'air dégage de l'acide sulfhydrique.

Ce gaz se prépare en traitant les sulfures par les acides.

Protosulfure de fer. Pour préparer ce sulfure on jette dans une cuiller de fer, portée au rouge, un mélange de 1 p. de soufre et de 2 p. de fer en limaille, et on renverse la masse quand le soufre en excès a cessé de brûler.

On place ce sulfure concassé dans un flacon tubulé (*fig.* 63),

Fig. 63.

on remplit ce vase aux 2/3 avec de l'eau, et on y verse par le tube à entonnoir de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique :

$$FeS + HCl = FeCl + HS,$$
$$FeS + SO^3\,HO = FeO,SO^3 + HS.$$

Mais comme ce sulfure contient toujours une certaine quantité de fer, qui a échappé à l'action du soufre, le gaz est toujours souillé d'hydrogène :

$$Fe + SO^3\,HO = FeO,SO^3 + H.$$

Aussi ne doit-on jamais employer ce procédé quand on veut avoir de l'hydrogène sulfuré pur; il est au contraire très-convenable pour préparer les dissolutions d'acide sulfhydrique.

Sulfure d'antimoine. On place le sulfure pulvérisé dans un ballon, on l'imbibe d'acide chlorhydrique du commerce, et on chauffe légèrement après avoir adapté au ballon un flacon laveur suivi d'un tube à gaz plongeant sous le mercure, sous l'eau salée, ou même sous l'eau si l'on ne craint pas de perdre du gaz (*fig.* 64).

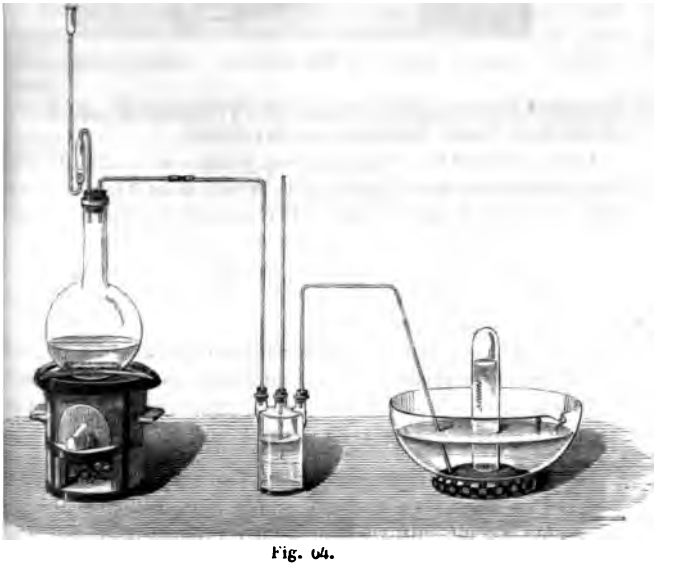


Fig. 64.

Voici la réaction :

$$Sb\,S^3 + 3\,HCl = Sb\,Cl^3 + 3HS.$$

Les pharmaciens devront préférer ce moyen, parce que le résidu de l'opération, le beurre d'antimoine, est un produit utilisé directement, ou pour la préparation de l'émétique.

Propriétés. — L'acide sulfhydrique est un gaz incolore, répandant l'odeur des œufs pourris. Il se liquéfie sous une pression de 16 atmosphères en un liquide très-mobile, qui se solidifie à 80°. On réalise facilement cette liquéfaction en mettant dans

une des branches du tube de Faraday (*fig.* 65) du bisulfure d'hydrogène, qui se décompose spontanément en soufre, qui reste

Fig. 65.

dans cette branche, et en acide sulfhydrique liquide, qui se condense dans l'autre branche si on la refroidit.

L'eau dissout 2 fois 1/2 à 3 fois son volume de ce gaz. On opère cette dissolution dans l'appareil de Woulf, mais il faut avoir soin d'employer de l'eau bouillie et d'en remplir les flacons presque entièrement, parce que l'oxygène décompose ce corps.

La chaleur rouge et l'étincelle électrique détruisent ce gaz.

L'acide sulfhydrique brûle quand on en approche un corps enflammé en présence de l'air.

L'*oxygène sec* n'agit sur l'acide sulfhydrique qu'au rouge, et il se produit, si le premier gaz est en excès, de l'eau et de l'acide sulfureux :

$$HS + O^3 = HO + SO^2.$$

On le montre en enflammant dans l'air un jet fin d'hydrogène sulfuré ou mieux en mettant le feu à un flacon renfermant 1 volume d'acide sulfhydrique et un volume et demi d'oxygène.

Si l'acide sulfhydrique est en excès, ce gaz attaque l'acide sulfureux, et fournit un dépôt de soufre :

$$SO^2 + 2\,HS = 3\,S + 2\,HO.$$

L'*oxygène humide* attaque à froid l'hydrogène sulfuré, et donne un dépôt de soufre. C'est pour cette raison que l'on doit employer l'eau non aérée pour préparer la dissolution d'hydrogène sulfuré, et qu'il est nécessaire de conserver ces solutions dans des flacons entièrement pleins, sans quoi elles deviennent laiteuses par suite d'un dépôt de soufre. Voici la réaction :

$$HS + O = HO + S.$$

M. Dumas a constaté un troisième mode d'action de l'oxygène sur l'acide sulfhydrique ; il se produit lorsque ces deux corps se rencontrent au contact de l'air humide, en présence des corps poreux ; le soufre se change acide sulfurique.

Ce savant plaça dans une étuve, chauffée vers 45°, du linge humecté, et il y fit arriver avec lenteur du gaz sulfhydrique. Au bout de peu de temps, le linge contenait de l'acide sulfurique, car, en l'agitant dans de l'eau acidulée par l'acide nitrique, celle-ci précipitait abondamment par les sels de baryte.

Cette expérience est fort intéressante, parce qu'elle rend compte d'un fait resté inexpliqué jusqu'à ce moment ; c'est la corrosion des vases en zinc, des piscines en carbonate de chaux, du linge même dans certains établissements d'eaux thermales sulfureuses.

Le chlore, le brome, l'iode chassent le soufre de ses combinaisons :

$$HS + Cl = HCl + I.$$

Cette action du chlore et de l'iode est utilisée, la première pour combattre les empoisonnements par l'acide sulfhydrique, la seconde pour déterminer la richesse d'une eau en acide sulfhydrique (page 77).

La plupart des métaux, l'argent lui-même, sont attaqués par l'hydrogène sulfuré, à sec, ou du moins, en présence de l'eau. L'action des métaux alcalins est très-énergique, et donne lieu à un sulfhydrate de sulfure,

$$Na + 2\ HS = NaS,HS + H.$$

Les autres donnent des sulfures ; on tire parti de cette action pour analyser l'acide sulfhydrique.

Fig. 66.

On chauffe, dans une cloche courbe (*fig.* 66), un petit fragment d'étain avec un volume connu de gaz sulfhydrique recueilli sur le mercure ; au bout d'un quart d'heure environ, il n'y a plus que de l'hydrogène à l'état gazeux. Comme le volume n'a pas diminué, on doit en conclure que l'hydrogène sulfuré renferme un volume d'hydrogène égal au sien.

Il est clair alors que nous aurons le poids de soufre combiné à l'hydrogène

dans ce gaz en retranchant de la densité du gaz sulfhydrique la densité de l'hydrogène.

La densité du gaz sulfhydrique est. 1,190
Celle de l'hydrogène. 0,069

Le poids de soufre, uni à l'hydrogène, est donc 1,121, demi-densité de vapeur du soufre.

Donc un volume de gaz sulfhydrique est formé, avec condensation d'un tiers, par l'union de

1 volume d'hydrogène avec
1/2 — de vapeur de soufre.

Puisque le soufre est analogue à l'oxygène, que l'acide sulfhydrique est dans la série du soufre le correspondant de l'eau dans la série de l'oxygène, rapportons la composition du gaz sulfhydrique à 1 d'hydrogène comme nous l'avons fait pour l'eau :

$$\frac{0,069}{1,121} = \frac{1}{x}\ x = 16.$$

Puisque 16 de soufre remplacent 8 d'oxygène, 16 est l'équivalent du soufre, et HS = 17 est l'équivalent du gaz sulfhydrique. Cette formule représente deux volumes, puisque H = 2 volumes, et que le gaz sulfhydrique contient un volume d'hydrogène égal au sien. Ces deux volumes sont formés avec condensation d'un tiers,

de 2 volumes d'hydrogène et de
1 — de soufre en vapeur.

Le poids de la molécule d'acide sulfhydrique est, avons-nous vu, le poids de deux volumes de ce gaz. Or
deux volumes d'acide sulfhydrique étant formés de

2 volumes d'hydrogène pesant 2
1 volume de vapeur de soufre pesant. 32
Le poids de la molécule d'hydrogène sulfuré est. . . 34

On aurait d'ailleurs ce poids moléculaire en multipliant

1,19 par 28,88.

La molécule d'acide sulfhydrique est donc représentée par la formule

H^2S.

Le soufre est, par conséquent, diatomique comme l'oxygène.

L'acide sulfhydrique réagit sur les solutions alcalines en les changeant en sulfures :

$$HS + MO = HO + MS.$$

Les sulfures des métaux des trois dernières sections sont insolubles dans l'eau et dans les acides; aussi obtient-on des précipités lorsqu'on traite l'acide sulfhydrique par les sels de ces métaux. Comme ces précipités ont des teintes variées, on en tire parti dans l'analyse pour reconnaître ces métaux : les sels de plomb, d'argent, de cuivre précipitent en noir, les composés d'antimoine en jaune orangé, ceux de zinc en blanc, ceux de cadmium en jaune, etc.

L'acide sulfhydrique est un de ces corps qu'en chimie l'on appelle *réducteurs*, parce que dans maintes circonstances il dégage de l'hydrogène à l'état naissant, qui enlève l'oxygène, le chlore, l'iode, etc., aux substances avec lesquelles on le met en contact. C'est lui qui le premier a servi à M. Zinin à préparer l'aniline avec un composé oxygéné, la nitrobenzine. On a une idée de l'énergie de cette action réductrice en faisant tomber quelques gouttes d'acide nitrique fumant dans un flacon d'acide sulfhydrique : aussitôt ce gaz prend feu.

66. **Action de l'hydrogène sulfuré sur l'économie animale.** — C'est un gaz très-dangereux. 1/1500 dans l'air suffit pour tuer un oiseau, un chien succombe dans de l'air qui en renferme 1/800, et un cheval périt en peu de temps s'il est placé dans de l'air qui en contient 1/200. Ce corps est absorbé par la peau, par le tissu cellulaire, et par les muqueuses; mais son action est beaucoup moins énergique quand il pénètre par ces voies que lorsqu'il arrive par les canaux respiratoires, et il faut qu'il ait le contact du sang pour produire l'intoxication. Il s'élimine avec rapidité; en effet, M. Cl. Bernard a constaté que si l'on injecte une solution de ce gaz dans le rectum d'un chien, et que l'on place un papier imbibé d'acétate de plomb dans la bouche de cet animal, le papier noircit au bout de soixante cinq secondes. Si l'injection est pratiquée dans la veine jugulaire, l'effet se produit après quatre ou cinq secondes; tout l'hydrogène sulfuré s'est éliminé au bout de cinq minutes. On conçoit alors comment les quantités assez fortes de ce gaz qui sont absorbées dans les établissements d'eaux sulfureuses ne produisent pas d'empoisonnement malgré l'énergie de son action sur l'économie.

L'hydrogène sulfuré est un des agents toxiques qui entrent

dans le gaz complexe qui s'échappe des marais; les miasmes paludéens contiennent, en outre du gaz des marais, de l'ammoniaque et des matières organiques non encore définies.

Le gaz sulfhydrique agit en altérant la composition du sang. Ce liquide prend une teinte noire, qui provient de l'action de l'hydrogène sulfuré sur le fer contenu dans le sang, il en résulte du sulfure de fer qui a une teinte foncée; on donne le nom de poisons *septiques* aux corps qui altèrent le sang. Lorsque son action s'exerce lentement sur l'organisme il produit une faiblesse générale, un grand abattement; la respiration devient lente, le pouls insensible. A l'autopsie, les poumons, le foie, la rate se déchirent, et sont remplis d'un sang noirâtre. Cette action corrosive est due probablement à la formation de l'acide sulfurique.

Certaines mines renferment un mélange de gaz des marais et d'hydrogène sulfuré. Ce mélange produit une intoxication lente, connue sous le nom de *maladie jaune*.

Les ouvriers vidangeurs sont souvent exposés aux vapeurs de sulfhydrate d'ammoniaque, et ils désignent ce gaz si dangereux sous le nom de *plomb*. Les vidangeurs sont sujets en outre à une ophthalmie appelée la *mitte*.

L'odeur de l'hydrogène sulfuré est une propriété fort heureuse de ce gaz, parce qu'elle est aussi pénétrante que désagréable, et l'on est ainsi prévenu de son existence : des millionièmes dans l'air suffisent pour lui donner une odeur désagréable.

Le chlore est, avons-nous dit, le meilleur contre-poison, mais il ne faut pas oublier que cet agent est lui-même dangereux. Le mieux est de placer du chlorure de chaux dans une serviette, de verser du vinaigre sur ce linge, et de le placer sous le nez du malade.

BISULFURE D'HYDROGÈNE.

HS^2.

Découvert par Thenard.

C'est un corps, analogue au bioxyde l'hydrogène, décomposé violemment comme lui par l'oxyde d'argent et par beaucoup d'autres corps, se détruisant spontanément en acide sulfhydrique et en soufre. Il se prépare en versant dans un entonnoir bouché une dissolution de polysulfure de calcium

sur de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau :

$$CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2.$$

Le bisulfure se précipite sous forme d'une huile jaune, ourde, souillée par du soufre en excès, provenant de ce que le polysulfure de calcium est plus sulfuré que le bisulfure.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU SOUFRE.

Il y a deux combinaisons très-importantes de l'oxygène et du soufre; ce sont :

l'acide sulfureux, SO^2,
l'acide sulfurique, SO^3.

Deux autres ont moins d'utilité; ce sont :

l'acide hyposulfureux, S^2O^2,
l'acide hyposulfurique, S^2O^5.

Enfin nous citerons, pour mémoire, les composés S^3O^5, S^4O^5, S^5O^5, qui avec l'acide hyposulfurique, S^2O^5, forment une série régulière, nommée la série thionique.

ACIDE SULFUREUX.

Connu de toute antiquité. Isolé par Priestley, en 1774.

$SO^2 = 32$; cet équivalent représente 2 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air = 2,23.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule = 64.
Formule atomique, $S\Theta^2$.
Liquéfiable à — 10°, solidifiable à — 75°.
Propriété caractéristique. Agent réducteur par suite de sa tendance à se transformer en acide sulfurique.

67. **État naturel et préparation.** — Cet acide se dégage en abondance des volcans en activité. Pour le préparer on désoxyde l'acide sulfurique. Les agents désoxydants sont le charbon, et les métaux de la 5e et de la 6e section : — on emploie le cuivre, ou mieux le mercure :

$$C + 2\,SO^3HO = CO^2 + 2\,SO^2 + 2\,HO,$$
$$Hg + 2\,SO^3HO = HgO,SO^3 + SO^2 + 2\,HO.$$

On ne peut pas employer un métal plus oxydable, tel que le zinc, car nous savons que ces métaux désoxydent, non plus l'a-

cide sulfurique, mais l'eau, et qu'alors ils produisent de l'hydrogène (*fig.* 67) :

$$Zn + SO^3\,HO = ZnO,SO^3 + H.$$

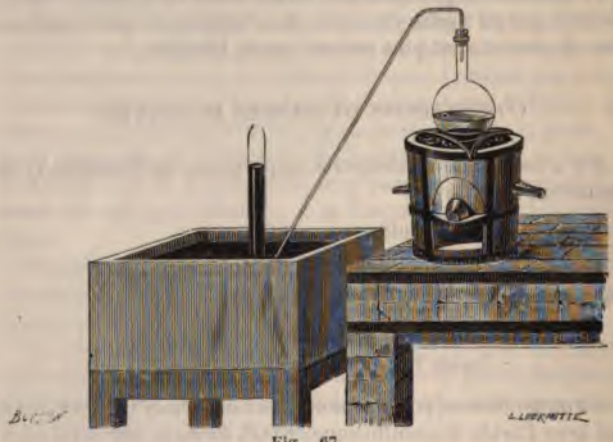


Fig. 67.

La réaction s'opère dans un ballon. Il faut chauffer assez fortement et se servir de l'acide sulfurique concentré. Si l'on emploie le cuivre, on doit arrêter le feu dès que l'action commence, sans quoi elle devient tumultueuse. Il faut se servir de cuivre en lames et non en copeaux.

On recueillera le gaz sur le mercure. Il est clair, d'après la première égalité précédente, qu'avec le charbon l'acide sulfureux est souillé d'acide carbonique : aussi n'a-t-on recours à ces corps que dans le cas où l'on veut préparer la solution d'acide sulfureux.

Non-seulement l'acide carbonique ne gêne pas, mais encore il empêche l'accès de l'oxygène de l'air, qui détruit l'acide sulfureux, comme nous allons le montrer.

Propriétés. — Ce gaz est incolore, d'une odeur très-suffocante. Il se liquéfie à — 10. Pour préparer ce liquide on force le gaz à passer dans un tube en U en verre ou en plomb qui est entouré d'un mélange de glace et de sel; l'acide sulfureux liquéfié tombe dans un vase inférieur.

L'acide sulfureux est un liquide incolore, très-mobile. Comme il bout à — 10°, on ne peut le conserver que dans des tubes scel-

[redacted], et il répand un froid intense lorsqu'on en verse sur la main, [redacted] sur un corps tenu à la température ordinaire. Si l'on jette [redacted] liquide sur de l'eau, il entre en ébullition, prend de la cha[redacted]ur à l'eau, et la congèle. De l'eau à l'état sphéroïdal dans une [redacted]psule de platine rouge se gèle également lorsqu'on y verse de [redacted]cide sulfureux liquide.

L'évaporation de ce liquide dans le vide produit un abaisse[redacted]ent de température de — 68°, et le mercure s'y gèle aussitôt. [redacted]. Bussy.)

Un courant d'air rapide insufflé dans de l'acide sulfureux li[redacted]éfié au milieu duquel est un tube contenant du mercure en [redacted]ène une rapide congélation. Du chlore, de l'ammoniac [redacted], se liquéfient lorsqu'on les fait arriver dans un tube en[redacted] d'acide sulfureux soumis à une évaporation active. (Loir [redacted].)

[redacted] est incombustible; il éteint les corps en combustion. [redacted]araît que lorsqu'il a imprégné de la suie celle-ci est deve[redacted]e moins combustible : aussi brûle-t-on du soufre dans l'âtre [redacted] cheminées où le feu se déclare.

Si l'acide sulfureux ne s'unit pas à froid à l'oxygène sec, il [redacted]n est pas de même en présence de l'eau, des corps poreux, etc., [redacted]ous caractériserons l'acide sulfureux en disant qu'il est, comme [redacted]rogène sulfuré, un corps *réducteur*. Ainsi, la dissolution d'a[redacted]e sulfureux doit être préparée dans des flacons pleins d'eau [redacted]llie, et conservée absolument à l'abri de l'air; sans cette [redacted]aution il se forme de l'acide sulfurique. Cette rapide oxy[redacted]on explique comment l'eau pluviale, à Manchester, et dans [redacted] centres manufacturiers où l'on brûle beaucoup de houille, [redacted]ient souvent de l'acide sulfurique : ce corps provient de l'a[redacted]e sulfureux produit par le soufre des sulfures contenus dans [redacted]houille.

Dirige-t-on de l'acide sulfureux mêlé d'oxygène ou d'air sec, [redacted]r de la mousse de platine légèrement chauffée, il se forme des [redacted]ées blanches épaisses d'acide sulfurique anhydre qu'on peut [redacted]ndenser dans un tube entouré d'un mélange de glace et de [redacted]. (M. Kuhlmann.)

Ce pouvoir réducteur est l'origine de la préparation industrielle [redacted] l'acide sulfurique des arts. Jetez quelques gouttes d'acide [redacted]ique dans un flacon d'acide sulfureux : aussitôt apparaissent [redacted]s vapeurs rutilantes :

$$SO^2 + Az\,O^5\,HO = SO^3\,HO + Az\,O^4.$$

Cette tendance extrême de l'acide sulfureux à l'oxydation lui permet de changer l'acide arsénique en acide arsénieux, de décolorer la solution de permanganate de potasse, de ramener l'acide iodique à l'état d'iode. Elle fournit enfin le moyen de séparer l'acide sulfureux de l'acide carbonique; il suffit d'agiter le mélange des acides avec du bioxyde de plomb, qui ne réagit pas sur l'acide carbonique, tandis que l'acide sulfureux disparaît du mélange pour donner un corps solide, le sulfate de plomb :

$$PbO^2 + SO^2 \quad PbO.SO^3.$$

Le borax, le bioxyde de manganèse absorbent aussi l'acide sulfureux.

Lorsque l'on fait passer un courant d'hydrogène et d'acide sulfureux dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, il y a réduction de l'acide sulfureux :

$$SO^2 + H^2 = S + 2\,HO.$$

Si l'on introduit quelques gouttes d'acide sulfureux dans un appareil producteur d'hydrogène, l'acide sulfureux est réduit, et le soufre est transformé en acide sulfhydrique :

$$SO^2 + H^3 = 2\,HO + HS.$$

On en acquiert la preuve en plaçant un papier imprégné d'acétate de plomb dans le jet d'hydrogène : ce papier noircit aussitôt. Cette propriété ne doit pas être oubliée dans la recherche de l'arsenic, et il faut avoir le plus grand soin de ne pas mettre dans l'appareil de Marsh, soit de l'acide sulfureux, soit un corps susceptible d'en produire.

L'acide sulfureux décolore les substances organiques, et on tire un grand parti de cette propriété pour blanchir la laine, la soie, et les tissus animaux qu'on ne peut pas décolorer par le chlore parce que ce corps attaque ces matières.

Introduisez des violettes, des roses mouillées dans du gaz sulfureux, elles se décolorent bientôt. La couleur n'est pas détruite, car si vous chassez l'acide sulfureux en immergeant ces fleurs dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, la rose reprend sa teinte, et la violette apparaît avec la couleur rouge que lui communiquent les acides.

Applications. — La soie est blanchie par ce moyen : dans l'industrie on la mouille et on la suspend dans des chambres en *briques sur le* sol desquelles on brûle du soufre dans des terrines.

Pour empêcher les vins d'aigrir on brûle une mèche soufrée

dans les tonneaux. Enfin on l'emploie pour le traitement de certaines maladies cutanées, pour l'assainissement des lazarets et la désinfection des habits des malades.

Action sur l'économie. — L'acide sulfureux n'a pas une action très-énergique sur l'économie s'il ne pénètre pas directement dans les poumons, témoin les fumigations sulfureuses. Mais s'il pénètre dans les voies respiratoires il provoque la toux, une vive oppression et même l'asphyxie : Pline le naturaliste mourut le 24 août de l'an 79, victime d'une asphyxie de ce genre.

Fig. 68.

Ce gaz produit, outre l'asphyxie, une action irritante et corrosive, parce qu'il se change dans le corps en acide sulfurique.

Composition. — Pour déterminer la composition de l'acide sulfureux on brûle du soufre dans l'oxygène sec (*fig.* 68). Il se forme un volume de gaz sulfureux égal à celui de l'oxygène. Dès lors, pour avoir la quantité du soufre contenu dans ce gaz, il faut retrancher le poids d'un volume d'oxygène du poids d'un volume de gaz sulfureux

1 vol. de gaz sulfureux pèse	2,22
1 vol. d'oxygène pèse	1,10
Donc il y a soufre.	1,12

Or ce poids est celui d'un demi-volume de vapeur du soufre; par conséquent,

1 volume d'acide sulfureux est formé de
1 volume d'oxygène et de
1/2 — de vapeur de soufre.

Si nous rapportons la composition de ce corps à 1 volume de soufre, qui représente son équivalent, on a pour formule de l'acide sulfureux :

$$SO^2 = 32 = 2 \text{ volumes.}$$

Nous allons montrer qu'il serait plus rationnel de doubler cette formule.

L'acide azotique ne forme avec les bases qu'un seul sel, avec la potasse; c'est l'azotate

$$KO,AzO^5 = \left.\begin{matrix}Az\,O^4\\K\end{matrix}\right\}O^2.$$

L'acide sulfureux en produit deux :

KO, SO^2, sulfite neutre,
$KO,HO, 2\,SO^2$, bisulfite.

On exprime cette différence en disant que l'acide azotique est monobasique, et que l'acide sulfureux est bibasique.

Les deux sulfites diffèrent l'un de l'autre en ce que dans le premier tout l'hydrogène de l'acide sulfureux est remplacé par du potassium, tandis que dans le second la moitié seulement a été remplacée. S'il en est ainsi, ne serait-il pas plus simple et plus rationnel de représenter ces sels par les formules correspondantes qui suivent,

$$2\,KO, S^2O^4$$
$$KO\,HO, S^2\,O^4,$$

lesquelles conduiraient à donner à l'acide sulfureux la formule $S^2\,O^4$.

Nous avons établi que l'acide azotique, tous les acides et tous les sels pouvaient être considérés comme des dérivés de l'eau.

Dans cette manière de voir, l'acide sulfureux et les sulfites ont les formules suivantes,

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(S^2\,O^2)\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{acide sulfureux.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}(S^2\,O^2)\\K^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{sulfite neutre.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}S^2\,O^2\\KH\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{bisulfite.}}$$

Ils dérivent donc, non plus de

$$H^2O^2,$$

mais de

$$H^4O^4.$$

Ce fait n'est pas particulier à l'acide sulfureux, mais à tous les acides bibasiques.

On appelle le corps (S^2O^2), qui tient la place de H^2, un radical diatomique.

Dans la notation atomique la formule de l'acide sulfureux est

$$S\Theta^2 = 64,$$

parce que c'est ce poids de gaz sulfureux qui occupe le même volume que H^2. On a en effet

$$2{,}22 \times 28{,}88 = 64.$$

L'acide sulfureux et le chlore sec exposés au soleil se combinent mutuellement, et donnent un liquide à odeur suffocante, bouillant à 77°. Ce corps, étant formé de volumes égaux de chlore et d'acide sulfureux, a pour formule SO^2 Cl. Il serait logique de doubler cette formule, d'après ce que nous venons de dire.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.

SYNONYME : anhydride sulfurique.

Découvert par M. Bussy.

$SO^3 = 40$. Cet équivalent représente 2 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 2,77.
Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule $= 80$.
Formule moléculaire, SO^3.
Propriétés caractéristiques. Extrêmement acide et avide d'eau.

68. **Préparation.** — L'affinité de l'acide sulfureux pour l'oxygène permet de l'obtenir en dirigeant un mélange d'air et d'acide sulfureux bien desséchés sur de la mousse de platine légèrement chauffée; on recueille les vapeurs dans un ballon sec entouré d'un mélange de glace et de sel, où elles se condensent en belles aiguilles satinées.

Mais à ce moyen, peu commode, il est mieux de substituer la décomposition par une chaleur de 60° à 80° d'une variété d'acide sulfurique, nommée l'acide de Saxe ou de Nordhausen, que l'on peut considérer comme une dissolution d'acide sulfurique anhydre dans l'acide monohydraté. Comme ce dernier bout au-dessus de 300°, que le premier se vaporise à 30° et se condense dans la glace, rien n'est plus simple que la théorie et la pratique

Fig. 69.

de l'opération : une cornue en verre renferme l'acide, le col de cette cornue s'emmanche dans un tube en U entouré de glace (*fig.* 69).

L'acide anhydre se présente en aiguilles ou en houppes satinées fondant à 18°, bouillant à 30°.

Il est extrêmement avide d'eau, et il produit un sifflement aigu au contact de ce liquide. Il répand à l'air d'épaisses fumées blanches dues à ce qu'il s'unit à l'humidité de l'air pour former un hydrate, doué d'une tension de vapeur très-faible, qui se précipite en brouillard dans l'atmosphère. Nous ferons remarquer au sujet de ce corps que par lui-même il n'est pas acide; il ne s'unit pas aux bases anhydres même les plus énergiques, la baryte par exemple; pour qu'il acquière les propriétés acides il faut qu'il soit mis en présence de l'eau, c'est-à-dire qu'il renferme de l'hydrogène.

Comme ce fait s'applique à tous les acides, on voit que le corps vraiment producteur des acides n'est pas l'oxygène mais l'hydrogène.

L'acide de Nordhausen se fabrique en Bohême, et en Saxe aux environs de Nordhausen, en calcinant les eaux mères de la fabrication du vitriol vert obtenu avec la pyrite de fer. Ces eaux mères desséchées laissent comme résidu un sulfate basique de peroxyde de fer, qui calciné dans des tubes en grès dégage de l'acide sulfurique, qui serait anhydre si ce sel était lui-même absolument sec :

$$Fe^2\,O^3, SO^3 = Fe^2\,O^3 + SO^3.$$

On recueille l'acide dans d'autres tubes en terre.

Sa composition se rapproche de celle d'un semi-hydrate, ce qui revient à dire qu'il est environ deux fois plus concentré que l'acide des arts, dont nous allons parler.

Il est employé en teinture pour la dissolution de l'indigo, parce que cette opération exige un acide très-fort et exempt de produits nitreux.

ACIDE DES ARTS.

SYNONYME : huile de vitriol.

69. **Fabrication.** — L'opération se faisait autrefois dans des ballons en verre. Elle s'exécute aujourd'hui dans des chambres doublées en plomb, métal qui n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu. La théorie de cette production repose sur trois réactions démontrées plus haut.

1° On brûle du soufre, et on oxyde l'acide sulfureux formé par l'acide azotique,

$$SO^2 + Az\,O^5\,HO = SO^3\,HO + Az\,O^4.$$

il faut arriver à retrouver l'acide azotique;

2° On injecte sans cesse dans les chambres de la vapeur d'eau,

$$3\,Az\,O^4 + 2\,HO = 2\,(Az\,O^5\,HO) + Az\,O^2.$$

3° Ce bioxyde d'azote n'est lui-même pas perdu : au contact de l'air qui pénètre dans les chambres il se retransforme en acide hypoazotique,

$$Az\,O^2 + O^2 = Az\,O^4.$$

Le rôle de l'eau est donc très-important dans cette fabrication. Il est même nécessaire qu'il y en ait une assez forte proportion, sans quoi il se forme une combinaison d'acide hypoazotique, dont la formule est $S^2\,Az\,O^9$, qui se dissout dans l'acide sulfurique et qui a le double inconvénient de souiller la pureté de l'acide sulfurique et d'enlever de l'acide hypoazotique des chambres.

En théorie, on ne devrait pas perdre de composés oxygénés de l'azote, puisqu'ils sont intégralement ramenés à l'état d'acide azotique, et que ce corps n'est qu'un agent qui puise l'oxygène dans l'air pour le céder à l'acide sulfureux. Mais dans la pratique il y a toujours des vapeurs nitreuses entraînées dans la cheminée de l'appareil, parce qu'il doit y régner un tirage énergique pour que la production d'acide sulfurique soit rapide. Aussi le grand secret de la préparation économique consiste-t-il à user le moins possible d'acide azotique. Aujourd'hui cette consommation, qui était de 10 pour 100 de soufre brûlé, n'est plus que de 2 1/2 pour 100 environ (*fig.* 70).

AA, fourneaux, sur la sole desquels brûle du soufre. La chaleur perdue est utilisée pour chauffer des chaudières qui envoient de la vapeur dans les chambres.

Le mélange gazeux entre dans une première caisse B, portant les tablettes en plomb sur lesquelles tombe de l'acide sulfurique chargé de produits nitreux dont nous allons fait connaître l'origine.

C. *Dénitrificateur*. Les vapeurs nitreuses, venant de la caisse B, mêlées d'air, de vapeur d'eau et d'acide sulfureux, réagissent,

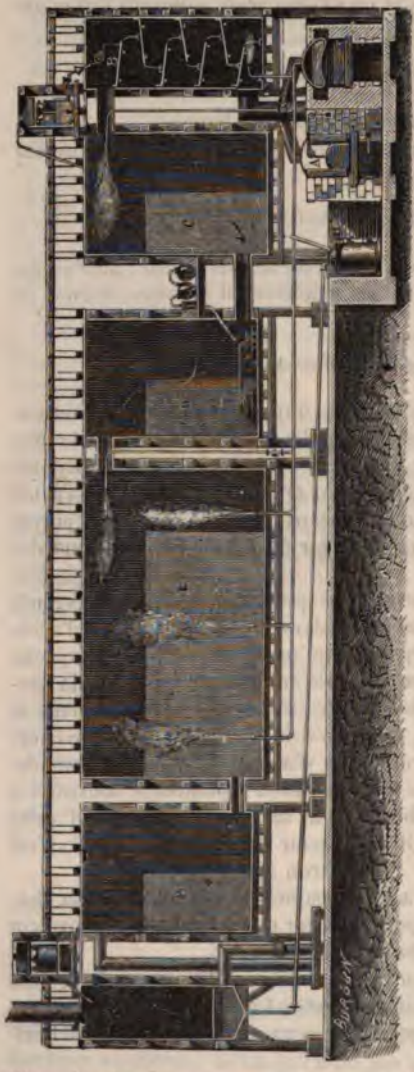


Fig. 70.

D, chambre où de l'acide nitrique, venant de bonbonnes extérieures, tombe en cascade sur des étagères en briques.

E, grande chambre dont le sol est plus bas que celui des autres chambres. Tout l'acide formé s'y accumule. La réaction y est très-vive, et les parois s'échauffent.

F, chambre où le refroidissement des gaz a lieu. Il n'y arrive pas de vapeur d'eau.

Les vapeurs passent enfin dans une caisse remplie de coke, où tombe de l'acide sulfurique à 62°, pour absorber l'acide hypoazotique qui n'a pas réagi. Cet acide, saturé de vapeurs nitreuses, est monté ensuite dans la caisse B.

Souvent aujourd'hui on n'a plus qu'une seule chambre, ou bien on adopte une disposition de chambres en rapport avec le bâtiment dont on dispose. On ne fait plus tomber l'acide nitrique *liquide* dans

deuxième chambre, ce qui ne donnait lieu qu'à un mélange parfait avec les autres corps réagissants dont l'état *est gazeux*, mais on place dans le four à soufre des marmites contenant du nitrate de soude brut et de l'acide sulfurique impur dont le mélange dégage des vapeurs nitreuses et nitriques. Enfin depuis ces dernières années on remplace le soufre par la pyrite de fer qui revient à un prix moindre.

En raison de ces perfectionnements on a pour moins de 5 francs 100 kilogrammes d'acide sulfurique délayé dans beaucoup d'eau. En effet, il se condense sur le sol des chambres de l'acide qui est nécessairement étendu puisque la vapeur d'eau doit être abondamment injectée dans l'appareil.

70. **Purification.** — L'acide des chambres marque 50° au pèse-acide de Baumé. On le concentre jusqu'à 60° dans des bassins en plomb, mais on ne peut pas pousser plus loin l'opération parce que l'acide à ce degré attaque le plomb.

On fabrique pour certains usages de l'acide plus concentré marquant 66° au pèse Baumé; à cet effet, on chauffe l'acide précédent dans des alambics en platine, de façon à enlever par distillation l'eau excédante.

A ce point on obtient un acide oléagineux (huile de vitriol), incolore, qui bout à 325°, qui se solidifie à — 34° et dont la densité est 1,84.

M. Marignac a montré que cet acide n'est pas monohydraté comme on le supposait, mais qu'il renferme un douzième d'équivalent d'eau en plus. En congelant cet acide à des températures de plus en plus basses, et en décantant la partie restée liquide, il a préparé le vrai monohydrate qui bout à 338°, et qui se solidifie à 10°,5.

L'acide du commerce renferme souvent des produits nitreux, du sulfate de plomb et de l'acide arsénique provenant des arséniures contenus dans les pyrites. On se contente souvent, — et cela suffit d'ordinaire, — de distiller l'acide sulfurique en rejetant les premières portions qui renferment l'eau et les produits nitreux, et en arrêtant la distillation aux trois quarts. Le résidu contient le sulfate de plomb et l'acide arsénique. Comme cet acide est très-lourd, il se produit pendant la distillation des soubresauts dont la violence peut briser l'appareil. On évite ce danger en plaçant dans la cornue quelques fils de platine le long desquels se dégagent les bulles de vapeur, et surtout on chauffe par côté pour que les bulles ne partent pas

du fond. On fabrique des grilles disposées de façon à atteindre ce but (*fig.* 71).

Fig. 71.

On enlève les produits nitreux en ajoutant au liquide, avant de le distiller, un ou deux grammes de sulfate d'ammoniaque :

$$Az\,H^3\,HO,SO^3 + Az\,O^3 = 2\,Az + SO^3,4\,HO.$$

On se débarrassera d'une façon absolue de l'arsenic et du plomb en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré dans l'acide préalablement étendu de deux fois son volume d'eau, et en laissant déposer 24 heures les sulfures d'arsenic et de plomb. On distille alors l'acide après l'avoir décanté et on rejette les premières parties qui sont très-aqueuses et qui renferment l'hydrogène sulfuré en excès.

Caractère distinctif. — Pour reconnaître l'acide sulfurique on verse un sel de baryte dans la liqueur étendue. Il se forme un précipité blanc qui est insoluble dans les acides comme dans l'eau.

Composition. — La vapeur d'acide sulfurique dirigée dans un tube porté au rouge se décompose en 2 volumes d'acide sulfureux et 1 volume d'oxygène; ce qui suffit pour établir que la formule la plus simple de ce corps est SO^3 (67).

Cet acide forme, comme l'acide sulfureux, avec les bases fortes deux séries de sels. Ainsi l'on connaît :

le sulfate neutre de potasse.	KO,SO^3
le bisulfate de potasse.	$KO,HO,2\,SO^3$

Mais le raisonnement que nous avons fait (p. 140) conduit à doubler la formule de l'acide sulfurique qui devient S^2O^6 et les deux sels ne forment plus qu'une seule série avec l'acide :

$2\,HO,S^2O^6$..... acide libre,
$KO\,HO,S^2O^6$..... sulfate acide,
$2\,KO,S^2O^6$..... sulfate neutre au tournesol.

L'acide sulfurique peut être considéré comme dérivant du

type de l'eau ainsi que l'acide azotique et les autres acides. Il se forme dans certains cas par double décomposition des éléments de l'eau, avec l'acide chlorosulfurique S^2O^4, Cl^2 (p. 141) par exemple. Le simple contact de l'eau fournit l'acide sulfurique :

$$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\Cl^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 = \left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2\,H\,Cl.$$

$$\left.\begin{matrix}Az\,O^4\\H\end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix}Az\,O^4\\K\end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix}Az\,O^4\\Az\,O^4\end{matrix}\right\}O^2.. \begin{matrix}\text{dérivés d'une}\\\text{molécule d'eau,}\end{matrix} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$

$$\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}S^2O^4\\K^2\end{matrix}\right\}O^4 \quad \left.\begin{matrix}S^2O^4\\S^2O^4\end{matrix}\right\}O^4.. \begin{matrix}\text{dérivés de deux}\\\text{molécules d'eau.}\end{matrix} \quad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

Propriétés. — Les traits saillants de son histoire sont l'extrême acidité dont il jouit, et son avidité pour l'eau. Pour donner une idée de son acidité il suffit de dire que cet acide, étendu de mille parties d'eau, communique encore au tournesol la teinte pelure d'oignon, et qu'il se combine aux bases avec une violence si grande que la baryte devient incandescente quand on verse sur elle quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Il attaque la presque universalité des métaux, le carbone, le phosphore, etc., pour donner soit de l'acide sulfureux, soit de l'hydrogène.

Il se combine à l'eau avec une violence telle, que si l'on ne fait pas le mélange avec lenteur, l'eau entre en vapeur et le vase se brise par la chaleur développée. La glace fond instantanément par son contact avec cet acide; si l'on n'emploie qu'une petite quantité d'acide, 1 partie pour 4 parties de glace, l'absorption de chaleur produite par la liquéfaction instantanée de la glace est si grande que la température du mélange peut descendre à — 20°; mais si l'on a employé plus d'acide, 4 parties pour 1 de glace, la température s'élève à 90°.

Il décompose en raison de sa faible volatilité la plupart des sels et en chasse l'acide, tels sont les carbonates, les nitrates, les chlorures; cette propriété le fait employer pour la préparation de ces acides.

Le bois, l'amidon, le sucre, ne renferment pas d'eau toute formée, mais ils en contiennent les éléments. Jette-t-on des allumettes, de l'amidon, du sucre dans de l'acide sulfurique, ces corps noircissent aussitôt, parce que, l'hydrogène et l'oxygène s'étant fixés sur l'acide, il ne reste plus que le charbon de ces matières.

L'acide monohydraté forme des hydrates avec l'eau : ainsi

il produit un acide bihydraté qui, vers 0°, cristallise en prismes hexagonaux fusibles à 8°,5, et l'on admet l'existence d'un autre hydrate SO^3, 3HO parce que le mélange de l'acide sulfurique avec l'eau produit une contraction, et qu'elle est maxima lorsque l'acide et l'eau sont dans le rapport de 1 à 3.

L'acide sulfurique se rencontre rarement en liberté dans la nature. Cependant l'eau du Rio Vinagre et celle de Brantford en renferment plusieurs millièmes. On trouve dans la nature beaucoup de sulfates. Le sulfate de chaux (pierre à plâtre) forme des gisements considérables.

Cet acide est le corps le plus employé dans les laboratoires et dans l'industrie chimique. La fabrication du sel de soude, de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire, la préparation des trois corps les plus usuels, en exige d'énormes quantités.

Emplois médicaux. — On emploie quelquefois cet acide en boissons rafraîchissantes, et pour combattre les coliques de plomb. M. Velpeau s'en est servi comme caustique; il faisait une pâte épaisse avec cet acide et de la poudre de safran et il l'étalait sur le point qu'il voulait cautériser : on obtient une escarre qui se détache facilement.

71. **Poisons irritants ou corrosifs.** — L'acide sulfurique, comme les acides en général, fait partie de la classe des poisons corrosifs ou irritants, caractérisés par l'action inflammatoire et destructive qu'ils produisent sur les tissus qu'ils ont rencontrés. Ainsi l'ingestion d'un poison irritant amène une saveur brûlante, une violente douleur à l'épigastre, et une vive irritation des premières voies digestives. Il se déclare des vomissements ordinairement sanguinolents; les matières de ces vomissements, en tombant sur la pierre, y déterminent un bouillonnement d'acide carbonique si le poison est un acide. Aux vomissements succèdent d'atroces coliques, d'abondantes évacuations alvines; le ventre se ballonne et l'urine est à peu près supprimée. Une sueur froide apparaît, le pouls est irrégulier, fréquent, à peine perceptible; la respiration s'embarrasse et la mort arrive quelquefois dans l'espace de quelques heures.

A l'ouverture du cadavre, on observe une irritation extrême, et une ulcération plus ou moins profonde du canal digestif. Tout autour de la bouche, sur la langue, dans la bouche, sont des taches brunes ou grises et des escarres plus ou moins profondes. Ces mêmes désordres s'observent dans le reste du tube digestif, seulement l'intensité est moindre parce que l'agent a

pénétré moins profondément les tissus. Néanmoins il arrive que les parois de l'œsophage et de l'intestin sont complétement perforées; dans tous les cas, ils présentent des taches rougeâtres ou noirâtres qui forment par leur réunion des plaques ulcérées que baigne un liquide noirâtre.

Acides. Les bases constituent des contre-poisons actifs de l'acide sulfurique et des autres acides. Parmi elles, il faut donner la préférence à la magnésie calcinée et délayée dans l'eau tiède, parce qu'il y aura, outre la neutralisation de l'acide, production de vomissements et d'évacuations alvines.

Faute de magnésie, on emploiera la craie, la cendre de bois, le savon, substances qui agissent par la base qu'elles renferment.

L'acide sulfurique se trouve, on peut le dire, entre les mains de tout le monde; si on ne le fait pas servir à plus d'empoisonnements, c'est qu'il a une saveur tellement brûlante qu'on est forcé de le rejeter aussitôt.

Pour constater la présence de l'acide sulfurique et en général d'un acide, on cherche à reconnaître l'acidité du tube digestif et des matières vomies, par le tournesol, ou par un bicarbonate alcalin; mais il est clair qu'il peut arriver que l'antidote donné ou que l'ammoniaque produite par la putréfaction ait saturé cet acide.

Les fragments du tube digestif, les matières vomies, seront mis à macérer avec de petites quantités d'eau distillée, et cette opération sera répétée trois ou quatre fois. Ces liquides filtrés précipitent par le chlorure de barium s'il y a de l'acide sulfurique. On distille cette liqueur presque à sec en ne dépassant pas 110° (Tardieu et Roussin); s'il y a de l'acide azotique, on observe des vapeurs rutilantes. Si le résidu se colore en noir et qu'il se dégage de l'acide sulfureux, on avait affaire à l'acide sulfurique, et alors le résidu de la cornue repris par un peu d'eau présente les propriétés de cet acide. Dans le cas de l'acide chlorhydrique la liqueur distillée offre les caractères de cet acide.

Acide sulfurique. On a indiqué beaucoup de méthodes pour reconnaître l'acide sulfurique : en voici quelques-unes. On recueille les matières contenues dans l'estomac et les substances vomies, on coupe en morceaux le tube digestif. On chauffe au bain-marie ces substances avec de l'eau distillée pendant quelques instants, on filtre, puis on lave le résidu avec de l'eau distillée. On réunit les eaux, et on évapore au bain-marie; quand

la liqueur est réduite à un très-faible volume, on l'abandonne au refroidissement, puis on y ajoute de l'alcool. L'acide sulfurique est dissous par ce liquide; on filtre et on évapore la liqueur pour chasser l'alcool. On ajoute de l'eau sur le résidu; on filtre de nouveau, et on cherche l'acide sulfurique dans la solution.

L'alcool a séparé les sulfates de l'acide sulfurique parce que ces sels sont insolubles dans ce liquide. Ce résultat serait plus facilement atteint de la façon suivante. On ajoute à la liqueur claire du carbonate de baryte en chauffant légèrement. Lorsque toute effervescence a cessé, on jette sur un filtre : le sulfate de baryte formé et l'excès de carbonate de baryte employé restent sur le papier tandis que les sulfates se trouvent dans la liqueur filtrée. On lave le filtre et on verse sur lui de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique qui enlève le carbonate, de sorte que le sulfate de baryte produit par l'acide sulfurique libre reste seul dans le filtre. On lave celui-ci, on le dessèche, on fait tomber le sulfate dans une petite capsule, on brûle le filtre sur cette capsule, et on prend le poids de ce sulfate de baryte. Ce poids multiplié par 0,343 donne celui de l'acide sulfurique.

Quelquefois, si l'on n'opère pas dans un courant d'air suffisamment actif, le papier du filtre donne du charbon qui réduit un peu de sulfate de baryte à l'état de sulfure de barium. On en est averti par une teinte grise qu'a prise le résidu; il faut alors laisser refroidir la capsule, mouiller le sel avec un peu d'acide nitrique et griller de nouveau. On a déterminé par un essai préalable quel poids de cendres donne un filtre de même grandeur.

Nous avons dit que les sulfates étaient dans la liqueur. On pourra doser l'acide sulfurique qu'ils renferment en traitant le liquide par un excès de chlorure de barium qui produira du sulfate de baryte qu'on recueillera comme nous venons de l'indiquer.

Souvent l'acide s'est déversé sur les vêtements et a formé des taches. Pour y déceler l'acide sulfurique on découpe ces taches, on les place dans une capsule avec de l'eau, et on essaie la liqueur avec le tournesol, le carbonate de baryte, etc.

Enfin, on peut dans ces cas divers évaporer la liqueur au bain-marie avec du sucre : il se forme une teinte brune sur les parois de la capsule.

Lorsque les matières suspectes ne présenteront pas de réaction acide, cela peut tenir à ce que les antidotes ont saturé ce

corps. On les chauffe dans un creuset, et on fait la même opération sur un poids égal de la chair d'un animal, ou d'aliments analogues à ceux que l'on a à examiner, on broie les résidus avec le quart de leur poids de nitre après s'être assuré que ce sel ne contient pas de sulfate, et on jette dans creuset rouge, et par petites portions, chacune de ces substances.

On traite le résidu par l'eau, on acidule les liqueurs par l'acide nitrique et on y ajoute du chlorure de barium. On recueille les précipités de sulfate de baryte sur des filtres Berzélius, on les lave et on les calcine. Si le poids de sulfate fourni par les matières suspectes l'emporte beaucoup sur l'autre et qu'on ait remarqué les caractères et les lésions produites par les acides sur les organes, l'empoisonnement par l'acide sulfurique n'est pas douteux.

ACIDES HYPOSULFUREUX ET HYPOSULFURIQUE.

Le premier de ces acides n'a pas pu être isolé parce que, au moment où l'on traite ses sels par un acide pour le mettre en liberté, il se détruit en soufre et en acide sulfureux:

$$NaO, S^2O^2 + SO^3HO = NaO, SO^3 + S + SO^2 + HO.$$

C'est là le caractère distinctif des hyposulfites.

Le seul sel usité est l'hyposulfite de soude; il se produit généralement en faisant bouillir de la fleur de soufre avec du sulfite de soude dissous. Ces sels se forment encore par l'ébullition des alcalis avec du soufre en présence de l'eau.

L'hyposulfate de manganèse est l'origine de l'acide hyposulfurique. Ce sel s'obtient en effet, mêlé de sulfate de manganèse, lorsqu'on dirige un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant du peroxyde de manganèse en suspension. La dissolution de ces deux sels traitée par de la baryte donne du sulfate de baryte et de l'oxyde de manganèse insolubles, et une dissolution d'hyposulfate de baryte, qui, décomposée par l'acide sulfurique, fournit l'acide hyposulfurique.

Cet acide sans importance donne de fort beaux sels qui sont eux-mêmes sans emplois.

Il se distingue des composés précédents en ce que par l'ébullition il se dédouble en acide sulfureux qui se dégage et en acide sulfurique qui reste dans l'eau.

SÉLÉNIUM. TELLURE.

Pour terminer l'étude des corps de cette famille, nous dis qu'il existe deux corps très-semblables au soufre et l'accom gnant souvent dans ses minerais. Ce sont :

Le sélénium découvert en 1817 par Berzélius dans les py de Fahlun;

Le tellure trouvé en 1782 par Muller dans des minerais de Transylvanie.

Ils fournissent, avec l'hydrogène :

l'acide sélénhydrique SeH et l'acide tellurhydrique TeH. corps sont odorants, vénéneux, et doués des mêmes propriét de la même composition que l'acide sulfhydrique.

Ils donnent avec l'oxygène :

un acide sélénieux SeO^2, et un acide sélénique SeO^3,
un acide tellureux TeO^2, et un acide tellurique TeO^3,

analogues par leur composition et par leurs caractères à l'acide sulfureux et l'acide sulfurique.

2e. FAMILLE.

CHLORE, BROME, IODE, FLUOR ET LEURS COMBINAISONS.

CHLORE.

De χλωρός, jaune-vert.

Découvert par Scheele en 1774.

1 = 35,5. Cet équivalent égale 2 volumes.
Densité rapportée à l'air, 2,44. Poids du litre, 3gr,15.
Densité rapportée à l'hydrogène ou poids atomique, 35,5.
Liquéfiable, notablement soluble dans l'eau.
Odeur chlorique. — Corps très-comburant.

72. État naturel. Préparation. — Le chlore se rencontre **partout** à l'état de chlorure de sodium dans l'eau de la mer et **dans** le sol. On trouve aussi dans la nature des chlorures de **potassium**, de calcium, de magnésium et d'argent.
Pour le préparer on place dans un ballon en verre (*fig.* 72)

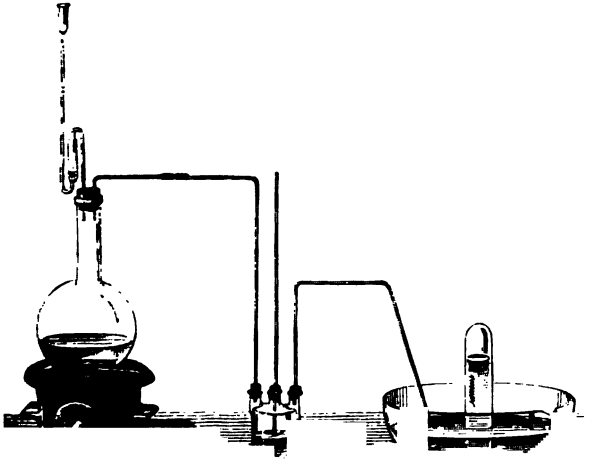


Fig. 72.

muni d'un flacon laveur et d'un tube de dégagement 1 partie de bioxyde de manganèse et 4 parties d'acide chlorhydrique du commerce. On chauffe à peine avec quelques charbons. La liqueur noircit, puis dégage bientôt du chlore en abondance et avec une grande régularité. Il est probable que la liqueur noire contient du bichlorure de manganèse formé en vertu de la réaction :

$$Mn\,O^2 + 2\,HCl = Mn\,Cl^2 + 2\,HO.$$

Si ce corps se forme il se détruit aussitôt, et en réalité la réaction est la suivante :

$$Mn\,O^2 + 2\,HCl = Mn\,Cl + Cl + HO,$$

car il se dégage du chlore et le ballon renferme une solution de protochlorure de manganèse.

Autrefois, lorsque l'acide chlorhydrique était rare et cher, on préparait le chlore par le chlorure de sodium et l'acide sulfurique, mais aujourd'hui ce procédé est à peu près abandonné. Il s'exécute dans le même appareil que le précédent, et voici la réaction :

$$MnO^2 + NaCl + 2\,SO^3\,HO = MnO.\,SO^3 + NaO,\,SO^3 + 2\,HO + Cl.$$

En résumé, ce procédé revient au précédent, car le chlorure de sodium attaqué par l'acide sulfurique donne de l'acide chlorhydrique, et, s'il ne reste pas du chlorure de manganèse, c'est que le second équivalent d'acide sulfurique le détruit à son tour.

Le chlore peut être recueilli sur l'eau pure si l'on ne craint pas d'en perdre, car il est soluble dans l'eau; mais alors il faut que le vase soit bien rempli et bouché aussitôt. Lorsqu'on se propose d'obtenir du chlore sec, on ne peut pas le recueillir sur le mercure, parce qu'il attaque ce métal; on profite alors de sa grande densité : le gaz lavé et séché est amené dans le fond d'un flacon sec. Au bout de 8 à 10 minutes l'air en a été à peu près totalement expulsé.

Action sur l'économie. — Ce gaz est jaune verdâtre, d'une odeur très-suffocante. Il provoque la toux et amène rapidement un violent coryza et une forte oppression que suivraient des crachements de sang si la dose inhalée était un peu forte. Un animal placé dans du chlore très-dilué périt en quelques moments. Appliqué sur la peau, il produit une vive démangeaison et une forte rougeur.

Pelletier père est mort victime de ce gaz. On a conseillé d'administrer quelques gouttes d'ammoniaque aux personnes qui en

ont respiré. Le mieux est de leur faire inhaler avec de grandes précautions du gaz sulfhydrique, et d'administrer de l'eau sulfureuse et de l'eau albumineuse si le chlore a été pris à l'état liquide.

73. **Propriétés.** — Le chlore se dissout facilement dans l'eau, et sa solubilité, contrairement à la règle, croit de 0° à 8°, car

l'eau en dissout 1 vol, 44 à 0°,
» » 3 vol, 07 à 8°.

Ce fait tient à ce que dans ces limites de température il se forme un hydrate qu'on obtient facilement en dirigeant un courant de chlore dans de l'eau refroidie vers 0° : il se dépose des flocons jaunâtres dont la formule est Cl + 10 HO.

Lorsque l'on comprime rapidement ces cristaux dans du papier et qu'on les introduit dans un tube de Faraday, puis qu'on chauffe vers 40° la branche où ils sont enfermés, ils se détruisent et dégagent du gaz chlore, qui, se comprimant lui-même, vient se liquéfier dans l'autre branche sous forme d'un liquide jaunâtre. Abandonne-t-on le tube à lui-même, les cristaux se reforment, et l'appareil peut servir indéfiniment à la même expérience.

Rôle chimique du chlore. — C'est un corps analogue à l'oxygène, plus comburant que lui dans beaucoup de cas. Ainsi l'arsenic, l'antimoine, le phosphore, le potassium, le cuivre divisé, prennent feu spontanément dans le chlore et donnent des chlorures. Le carbone fait exception, il ne s'unit pas au chlore : une bougie allumée brûle pendant quelques instants lorsqu'on la place à l'ouverture d'une éprouvette renfermant du chlore, en raison de l'hydrogène de la bougie, puis elle s'éteint en répandant du charbon autour de la flamme. Au contraire, l'hydrogène est violemment attaqué par le chlore : à froid, dans la lumière diffuse, ces deux gaz se combinent en quelques heures; au soleil l'union est instantanée et s'accompagne d'une explosion. Cette grande tendance à l'union dont le chlore et l'hydrogène sont doués l'un pour l'autre est la base de l'histoire et des applications du chlore.

Dirigez un courant de chlore dans de l'eau bouillante et conduisez les deux vapeurs dans un tube de porcelaine rouge : il en sort de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique,

$$Cl + HO = HCl + O.$$

Une température élevée n'est pas nécessaire, car l'eau de chlore

perd peu à peu sa teinte jaune à la lumière et devient fortement acide par l'acide chlorhydrique qui s'est formé dans cette eau.

Cette action décomposante du chlore sur l'eau fait du chlore humide un agent beaucoup plus oxydant que l'oxygène lui-même, et ceci se conçoit parce que l'oxygène est à l'état naissant dans la liqueur. L'oxyde de fer se rouille lentement à l'air; si l'on ajoute de l'eau de chlore au mélange, la rouille prend naissance aussitôt :

$$2\,FeO + Cl + HO = HCl + Fe^2O^3.$$

Nous avons vu le chlore décomposer l'acide sulfhydrique (66) et l'ammoniaque (49).

Il en est de même des matières organiques : ou bien le chlore fixe sur elles de l'oxygène, ou bien il leur enlève simplement de l'hydrogène, ou bien il leur enlève de l'hydrogène et *substitue* du chlore à équivalents égaux à l'hydrogène enlevé. Dans tous les cas il se forme de l'acide chlorhydrique.

Le dernier mode d'action est le plus fréquent. Les produits de substitution, et c'est là le point capital, conservent le type et les propriétés générales du corps qui leur sert d'origine. Ces faits ont été découverts par M. Dumas; ils l'ont conduit à la théorie des substitutions dont la connaissance a été la cause principale des rapides progrès de la chimie organique.

C'est encore la tendance extrême que le chlore possède à s'unir avec l'hydrogène qui rend compte du rôle de ce corps dans ses deux principaux emplois : la désinfection et la décoloration. Les corps putrides, les miasmes, renferment de l'acide sulfhydrique, de l'ammoniaque et des corps organiques hydrogénés. Les matières colorantes sont également hydrogénées; on suit partout aujourd'hui le conseil de Berthollet, et l'on blanchit le chanvre et le lin par l'emploi du chlore et non plus en exposant ces tissus sur les prés pendant un long espace de temps à l'action des agents atmosphériques.

Il suffit d'agiter du vin, de l'indigo, du tournesol, de l'encre ordinaire avec un peu d'eau de chlore pour constater l'efficacité de son pouvoir décolorant. Cette propriété, rapprochée de cette autre que le chlore est inactif sur le charbon, permet d'enlever des taches d'encre ordinaire sur du papier imprimé (le principe colorant de l'encre d'imprimerie est le noir de fumée). Une simple immersion dans l'eau de chlore suffit pour faire disparaître l'écriture ou la tache; mais, comme l'encre contient du

fer outre la matière organique, on fera facilement reparaître les caractères en versant une solution de prussiate jaune un peu acidulée, ou de sulfhydrate d'ammoniaque sur le papier décoloré.

Nous verrons bientôt qu'on substitue pour ces usages au chlore libre dont le transport, la conservation et l'emploi sont difficiles, l'eau de Javel et le chlorure de chaux qui fournissent le chlore plus simplement et à l'état naissant.

Le chlore est fabriqué en grandes quantités pour la production de ces chlorures décolorants et désinfectants.

BROME.

De βρῶμος, odeur fétide.

Découvert par M. Balard en 1826.

Br = 80. Cet équivalent représente 2 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 5,39. Poids du litre 6gr,97.
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène ou poids atomique, 80.
Bout à + 63°, se solidifie à — 20°.

IODE.

Ἰώδης, violet.

Découvert par Courtois en 1811, étudié par Gay-Lussac en 1813.

I = 127. Cet équivalent représente 2 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 8,71. Poids du litre, 11,27.
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène ou poids atomique, 127.

Rôle chimique. — Le brome se comporte comme du chlore affaibli, l'iode comme du brome affaibli.

74. **État naturel. Préparation.** — Ces deux corps accompagnent le plus ordinairement le chlore. On les rencontre notamment dans l'eau de mer. Le bromure, l'iodure et le chlorure d'argent sont unis dans les mines d'argent du Mexique.

L'eau de la mer Morte renferme plus de 3 grammes de bromures par litre.

L'iode se rencontre aussi dans les eaux douces, dans les plantes aquatiques et dans les houilles. Il forme des minerais au Chili; le nitrate de soude de ce pays en contient. On l'a signalé dans les aérolithes. M. Chatin, qui a traité cette question avec beaucoup de soin, en a trouvé même dans l'air. Certaines eaux minérales en renferment; l'eau de Saxon dans le Valais contient, outre une forte proportion d'iodures, de l'iode libre.

Il est des plantes marines, les varechs, qui fixent en forte proportion dans leurs tissus les minimes quantités de bromure et d'iodure de potassium que recèle l'eau de mer. On calcine ces plantes, ce qui donne la cendre ou soude de varechs. Cette soude, traitée par l'eau chaude, fournit par le refroidissement une cristallisation de divers sulfates et chlorures alcalins, tandis que le bromure et l'iodure se concentrent dans l'eau mère.

On fait bouillir cette liqueur avec un léger excès d'acide sulfurique pour décomposer les sulfures et les sulfites, on laisse reposer la solution, on la décante, et on y dirige un courant de chlore qui précipite à la fois l'iode et le brome. Mais, comme le brome précipite lui-même l'iode, il n'y a d'abord que de l'iode mis en liberté. On s'arrête quand tout ce corps a été précipité, on décante la liqueur, on lave l'iode, on le dessèche, et on le distille au bain de sable dans des cornues en grès (*fig.* 73).

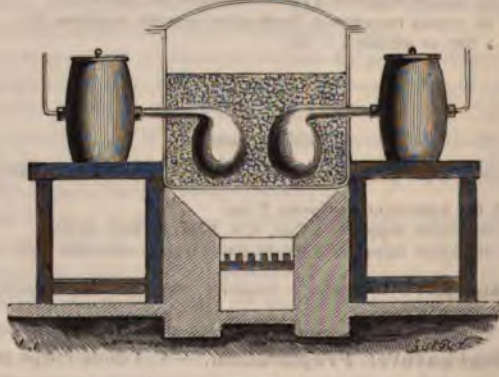


Fig. 73.

La liqueur est traitée dans des cornues en verre par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Le brome distille dans le récipient; on le lave avec un peu d'eau, puis on l'enferme rapidement, car il est très-volatil :

$$KBr + MnO^2 + 2\,SO^3\,HO = KO,SO^3 + MnO,SO^3 + 2\,HO + Br.$$

Le brome renferme quelquefois de l'iode, du chlore et des composés nitreux. Nous allons donner plus loin avec détail le moyen de découvrir les deux premiers corps. Pour reconnaître les composés nitreux, on dissout le brome dans une solution de

potasse étendue, et on verse dans cette liqueur du sulfate d'argent légèrement acidulé; le bromure d'argent se précipite et la liqueur retient du nitrate que l'on peut déceler par les moyens indiqués (61).

75. **Propriétés.** — Le brome est un liquide rouge foncé, d'une odeur irritante, attaquant violemment les organes respiratoires. Il est très-lourd, car sa densité est sensiblement trois fois plus forte que celle de l'eau. Il se solidifie à — 20°, il émet d'abondantes vapeurs à la température ordinaire, et il bout à 63°.

Vers 0° il forme un hydrate avec l'eau. L'eau en dissout environ le trentième de son poids. Il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther; ce dernier l'enlève à l'eau par l'agitation, et c'est ainsi que M. Balard l'a isolé. Le sulfure de carbone, le chloroforme, le dissolvent en prenant une teinte rouge très-sensible.

Le chlore décompose les bromures,

$$Cl + KBr = KCl + Br.$$

Le brome décompose les iodures,

$$Br + KI = KBr + I.$$

L'iode cristallise en paillettes grises à l'aspect métallique. Il teint la peau en jaune, mais une solution alcaline enlève cette tache. Il est presque cinq fois aussi lourd que l'eau (4,95). Il émet dès la température ordinaire des vapeurs sensibles, et c'est là le point de départ du daguerréotype : on exposait la plaque argentée au-dessus d'un vase contenant de l'iode. Il bout à 175°, il fond à 107°; mais à cette température il émet déjà tant de vapeurs qu'il s'est presque déjà totalement évaporé. Sa vapeur a une teinte violette d'une richesse extrême.

L'eau en dissout $\frac{1}{7000}$ et se colore légèrement en jaune. L'eau contenant un iodure en dissout beaucoup plus et se teint en brun. L'iode est beaucoup plus soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Des traces de ce corps suffisent pour donner une teinte améthyste superbe à du sulfure de carbone, à du chloroforme ou à de la benzine : ainsi, quand on étend d'eau la solution d'iode jusqu'à ce que la liqueur soit à peu près incolore et qu'on agite avec ce liquide une goutte des corps précédents, elle se colore très-manifestement. Ces réactions sont encore moins sensibles que celle de l'empois ou de la solution d'amidon; un millionième d'iode *libre* colore l'amidon en bleu violacé. A 70° ou 80° la coloration s'efface pour reparaître par le refroidissement. L'iode combiné ne colore pas l'amidon : si à une solution d'iodure de

potassium contenant de l'amidon on ajoute du chlore, du brome, de l'ozone, ou de l'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses, la coloration bleue se développe instantanément.

L'iode possède les propriétés générales du chlore et du brome. Il est plus électropositif qu'eux; il est chassé par eux de ses combinaisons avec les corps électropositifs, l'hydrogène et les métaux. Mais, inversement, l'iode chasse le chlore et le brome de leurs combinaisons avec l'oxygène.

L'iode est souvent falsifié : il doit se volatiliser sans résidu et se dissoudre totalement dans l'alcool et dans les solutions alcalines. Pressé dans du papier buvard il ne doit pas laisser de traces d'eau.

Le chlore et les chlorures, le brome et les bromures, l'iode et les iodures, précipitent par les sels de plomb et d'argent.

Les précipités d'argent sont caractéristiques. Le chlorure d'argent est blanc, soluble dans l'ammoniaque. Le bromure d'argent est blanc jaunâtre, peu soluble dans l'ammoniaque. L'iodure d'argent est jaune, insoluble dans l'ammoniaque. Tous trois se colorent à la lumière, sont insolubles dans l'acide nitrique et solubles dans l'hyposulfite de soude.

76. **Emplois médicaux de l'iode.** — L'iode est un médicament d'une grande activité. Dans quelques cas, à très-petite dose, il agit comme reconstituant; mais en général il exerce des modifications profondes dans l'économie et il doit être classé parmi les altérants. Il est d'une efficacité incontestable et supérieure dans les maladies scrofuleuses et syphilitiques.

L'action prolongée de l'iode sur la peau produit une irritation, puis une corrosion. Il détermine l'inflammation des membranes muqueuses et séreuses, et il amène une excitation générale.

Son ingestion longtemps continuée produit des palpitations, des accidents nerveux et un amaigrissement très-grand.

A haute dose l'iode est vénéneux. D'après Orfila, 4 grammes suffisent pour tuer un chien, mais à la condition de lier l'œsophage car sans cette précaution l'animal vomit le poison.

C'est Coindet de Genève qui, le premier, émit l'idée que les éponges doivent leur efficacité dans le traitement du goître à l'iodure qu'elles renferment, et ce fut lui qui introduisit la teinture d'iode dans la thérapeutique. Le succès encouragea ses essais, et aujourd'hui l'iode est l'agent résolutif le plus employé.

Lorsque l'iode est libre ou simplement dissous, il est très-

irritant, doué d'une saveur et d'une odeur désagréables. Lorsqu'il est combiné à un corps comme le potassium, ou les autres métaux, il n'a pas d'action irritante, et sa saveur et son odeur sont masquées; aussi l'emploie-t-on le plus ordinairement à l'état de combinaison.

Les principales préparations iodées sont :

1° L'eau iodée qui se prépare avec

0 gr., 20 iode,
0 gr., 40 iodure de potassium
et 1000 gr. eau;

2° la teinture d'iode, qui se fait avec

1 gr. d'iode et
12 gr. d'alcool à 90°. Cette solution s'altère peu à peu parce que l'iode enlève de l'hydrogène à l'alcool;

3° Un mélange caustique formé de

1 gr. iode,
1 gr. iodure de potassium,
2 gr. eau;

4° La pommade iodée, qui varie de composition :

a — 1 gr. d'iode pour 16 gr. d'axonge,
b — 1 gr. d'iode, 3 gr. iodure de potassium, 2 gr. eau, 24 gr. axonge,
c — 1 gr. iode, 5 gr. iodure de potassium, 40 gr. axonge benzoïnée, eau dist. q. s. (Codex);

5° La glycérine iodée. — 1 gr. iode, 5 gr. iodure de potassium, 40 gr. glycérine;

6° Le bain iodé. — iode 10 gr., iodure de potassium 20 gr., eau 250 gr.

On conserve cette dernière matière dans un flacon bouché, et on se sert d'une baignoire en bois. On emploie encore un sirop d'iode, l'iodure d'amidon, un sirop d'iodure d'amidon, l'huile iodée, etc.

Ce dernier médicament a été imaginé lorsque l'on a eu constaté les propriétés thérapeutiques de l'huile de foie de morue, de raie, etc., et reconnu la présence de l'iode dans ces substances.

On fit d'abord *usage d'une simple* dissolution d'iode dans l'huile; *MM. Personne et Deschamps* pensèrent avec juste raison

qu'on obtiendrait un effet plus certain et surtout plus semblable à celui de l'huile de foie de morue en formant une huile dans laquelle l'iode serait combiné. M. Berthé a modifié ce procédé. Il y ajoute une faible proportion de phosphore, substance qui se trouve dans l'huile naturelle.

Le brome possède une action analogue à celle de l'iode; on s'en est servi pour le traitement des maladies scrofuleuses, du croup et de l'angine couenneuse; on emploie de l'eau bromée. Il a une action corrosive énergique, aussi l'a-t-on proposé pour combattre les effets de la morsure des animaux venimeux. Il détruit même le curare, ce redoutable poison des flèches des Indiens.

77. **Dosage du chlore, du brome et de l'iode.** — 1° *Chlore seul.* Si le chlore est à l'état de liberté ou à l'état d'hypochlorite ou de chlorure décolorant, on détermine le titre du chlore par l'essai chlorométrique.

Si le chlore est à l'état de chlorure d'un métal, on acidule la liqueur par l'acide nitrique et on y verse du nitrate d'argent tant qu'il se forme un précipité. On lave le précipité dans un verre par décantation jusqu'à ce qu'un peu de l'eau du lavage ne laisse pas de résidu appréciable par l'évaporation à sec. On transvase le précipité dans une petite capsule de porcelaine tarée en rajoutant de l'eau dans le verre pour entraîner dans la capsule les dernières portions de chlorure. On décante l'eau, on chauffe la capsule dans une étuve pour dessécher le chlorure, on la porte quelques instants à une température élevée pour fondre ce chlorure, puis on pèse la capsule. L'augmentation de son poids indique la quantité de chlorure d'argent. Pour avoir la quantité de chlore il suffit de savoir que ce sel renferme 108 d'argent et 35,5 de chlore. Il faut faire toutes ces opérations à l'abri d'une lumière un peu vive ou mieux dans l'obscurité.

On peut facilement doser le chlore par les liqueurs titrées, et c'est une très-bonne manière d'opérer lorsqu'on a un certain nombre d'essais à faire. A cet effet, on dissout un poids déterminé du chlorure dans l'eau distillée, on y ajoute quelques centimètres cubes d'une dissolution de chromate neutre de potasse, on rend la liqueur alcaline si elle ne l'est pas au moyen de carbonate de soude, puis on y verse une dissolution titrée d'azotate d'argent jusqu'à ce qu'il se manifeste une coloration rouge. L'argent précipite d'abord tout le chlore, et il n'agit sur l'acide chromique que lorsque le chlore a été

totalement enlevé. Comme le chromate d'argent est d'un rouge très-accusé, cette couleur permet de saisir le moment où l'argent a décomposé tout le chlorure.

La quantité de liqueur d'argent consommée fait connaître la quantité de chlore qui était dans le poids de matière sur lequel on a opéré.

2° *Dosage du brome seul.* — Le dosage du brome dans les bromures se fait comme celui du chlore dans les chlorures.

3° *Dosage de l'iode seul.* — Supposons que l'iode soit à l'état de liberté. On dissout un poids connu de cet iode dans une solution d'iodure de potassium, puis on y verse peu à peu une dissolution normale titrée et étendue d'acide sulfureux de façon à décolorer la solution iodurée brune. On note le nombre de centimètres cubes consommés. Il est clair alors que l'on a employé trop d'acide sulfureux; on ajoute de l'amidon à la liqueur, on y verse peu à peu une solution titrée d'iode, et on s'arrête juste au moment où la liqueur se colore. On a alors tous les éléments pour déterminer la quantité d'iode qui était dans le poids de matière employée, car il s'est produit,

$$HO + SO^2 + I = SO^3 + HI.$$

On remplace avec avantage la solution sulfureuse, qui est très-altérable, par une dissolution titrée d'hyposulfite de soude, mais il faut se rappeler que deux équivalents de ce sel sont nécessaires pour attaquer un équivalent d'iode :

$$I + 2(NaO, S^2O^2) = NaI + NaO, S^4O^5.$$

Pour doser l'iode se trouvant à l'état d'iodure alcalin dans une liqueur sans chlorure ni bromure, on peut opérer par les sels d'argent comme pour doser le chlore et le brome. Souvent ce procédé n'est pas praticable, parce que la liqueur contient d'autres matières précipitables par le nitrate d'argent; on le précipite alors à l'état d'iodure de palladium. A cet effet on verse dans la liqueur du nitrate de palladium; il se forme un précipité d'iodure de palladium Pd I qu'on lave, qu'on sèche et que l'on calcine. On pèse le résidu qui est du palladium, et, comme on sait que l'iodure de palladium est formé de 127 d'iode pour 53 de palladium, on en déduit le poids d'iode qui était dans la solution.

On reconnaît de petites quantités d'iode au moyen du perchlorure de fer. On place la liqueur dans un petit tube, on y ajoute un peu de perchlorure de fer et on chauffe légèrement.

L'iode se dégage : on reconnaît sa présence en suspendant au milieu du tube un papier amidonné qui bleuit aussitôt.

Ce procédé, découvert par M. Bouis, permet de reconnaître l'iode dans les eaux minérales directement sans les évaporer, dans quelques gouttes de l'urine d'une personne soumise à un traitement iodé, etc. Les bromures ne sont pas attaqués par le perchlorure de fer.

On reconnaîtra sans difficulté la présence de l'iode dans une liqueur, même en présence d'une grande quantité de chlore, par la méthode suivante. Prenons de l'encre par exemple, ajoutons-y un peu d'iodure de potassium et proposons-nous de trouver l'iode. On décolorera l'encre par du chlore, on versera de l'amidon dans la liqueur, puis on y ajoutera lentement une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. Bientôt la couleur bleue de l'amidon apparaîtra.

Pour reconnaître l'iode dans une eau, on ajoute à cette eau $0^{gr},2$ environ de carbonate de potasse pur par litre, et on évapore à sec. On ajoute au résidu de l'alcool qui dissout l'iodure, on filtre ou on décante, puis on évapore la liqueur. On reprend par l'eau ce nouveau résidu, et on y cherche l'iode par les méthodes précédentes.

4° *Chlore et brome réunis.* — On précipite ces deux corps ensemble par du nitrate d'argent, on lave, on dessèche ce précipité mixte de chlorure et de bromure, et on le pèse, en prenant les précautions indiquées (1°). On place un poids connu de ce précipité dans un tube en verre vert pesé placé horizontalement, on chauffe avec une lampe à alcool ou à gaz et on y fait passer un courant de chlore sec. Le brome est chassé et remplacé par du chlore. Comme on sait que 35,5 de chlore se substituent à 80 de brome, on en déduit sans difficulté la quantité de brome qui était dans le précipité mixte de chlorure et de bromure d'argent en pesant de nouveau le tube. On aura le poids du brome en multipliant par 1,798 la perte de poids qu'a éprouvée le mélange. En effet, le brome chassé est à la perte de poids comme 80 : 80-35,5.

5° *Chlore et iode réunis.* — On précipite les deux corps par le nitrate d'argent, en opérant avec les précautions indiquées (1°), et on prend le poids de chlorure et d'iodure d'argent réunis.

D'autre part, on dose l'iode par le nitrate de palladium (3°). *On peut* alors calculer la quantité de chlore.

6° *Brome et iode réunis.* — On précipite les deux corps par

le nitrate d'argent, et on prend le poids du bromure et de l'iodure réunis en opérant avec les précautions indiquées (1°). On ajoute à une autre portion de la liqueur une solution de chlorure alcalin, puis du nitrate de palladium, ou mieux du chlorure de palladium, parce que l'azotate de palladium seul précipiterait un peu de brome. Le brome n'est pas précipité par le sel de palladium en présence des chlorures alcalins.

7° *Chlore, brome, iode réunis.* — On dose l'iode par l'azotate de palladium, et l'on a une liqueur où l'on dose le chlore et le brome par la méthode indiquée (4°), mais auparavant on doit chasser l'excès du sel de palladium employé. A cet effet, on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, on sépare le précipité de sulfure de palladium, et on ajoute à la liqueur quelques gouttes de perchlorure de fer qui décomposent l'excès d'acide sulfhydrique. On filtre de nouveau la liqueur et on y dose le chlore et le brome.

COMBINAISONS DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE, AVEC L'HYDROGÈNE.

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

SYNONYMES : Acide muriatique, esprit de sel.

Découvert dès les premiers temps de l'alchimie, analysé par Davy.
HCl = 36,5. Cet équivalent représente 4 vol.
Densité rapportée à l'air, 1,247. Poids du litre, 1gr,612.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 36,5.
Liquéfiable sous 40 atmosphères environ. Non solidifiable.
Rôle chimique. — Très-acide, non oxydant.

78. **État naturel. Préparation.** — Ce gaz se trouve quelquefois parmi les produits gazeux des volcans. L'eau d'un torrent des Andes, nommé le Rio Vinagre en raison de son acidité, en contient plusieurs millièmes à l'état de liberté.

On le prépare en traitant le chlorure de sodium, ou tout autre chlorure pouvant donner naissance à une base forte, par l'acide sulfurique concentré,

$$Na\,Cl + SO^3\,HO = Na\,O,S\,O^3 + H\,Cl.$$

Cette opération se fait dans un petit ballon communiquant par un tube avec la cuve à mercure; le sel doit être employé à l'état fondu et en gros fragments pour éviter le boursouflement.

Lorsqu'on se propose d'obtenir la dissolution, on se sert de

sel cristallisé ou décrépité, et l'on fait usage de l'appareil de Woulf ordinaire. Le mieux est de ne pas faire plonger au fond du liquide les tubes qui amènent le gaz, parce que cette solution, étant plus lourde que l'eau, tombe sans cesse au fond; il faut refroidir les flacons. Le volume de l'eau augmente considérablement parce que la quantité de gaz dissoute est très-forte. Dans les arts on opère comme pour l'acide nitrique. Le sel qui sert à cet usage est dégrevé de droits; aussi le dénature-t-on avec une matière goudronneuse avant de le livrer aux fabricants, afin que ce sel ne puisse pas servir à l'alimentation.

Voici, d'après Davy, quelques données sur la composition des solutions de ce gaz.

Densités.	Degrés à l'aréomètre de Baumé.	Quantités d'acide réel pour 100.
1,21	26,5	42,43
1,19	24,5	38,38
1,17	22,0	34,34
1,15	20,0	30,30
1,13	17,5	26,26
1,11	15,0	22,22
1,09	13,0	18,18
1,07	10,0	14,14
1,05	7,5	10,10

79. **Propriétés.** Ce gaz est incolore, d'une saveur très-acide, d'une odeur très-piquante. Il provoque la toux, et il est extrêmement acide.

L'eau en dissout 480 volumes à 0°; une éprouvette de ce gaz que l'on met subitement en contact avec l'eau se remplit de ce liquide avec une telle rapidité que le choc brise d'ordinaire le vase. Il répand à l'air d'abondantes fumées dues à la combinaison du gaz avec l'humidité de l'air. La solution concentrée de ce corps soumise à la distillation fournit d'abord plus de gaz que d'eau. La température monte peu à peu à 110°, et à partir de ce moment il distille à la pression ordinaire un liquide de composition constante, dont la densité est 1,10, et qui correspond à l'hydrate HCl + 16HO.

L'eau saturée d'acide chlorhydrique à 0° a pour densité 1,21; il y a environ 6 équivalents d'eau pour 1 d'acide chlorhydrique. Cette solution, abandonnée à l'air tant qu'elle répand des fumées, bout à 106° environ; elle a pour densité 1,12 et elle renferme à peu près 12 équivalents d'eau.

La chaleur ne le décompose pas. Les étincelles électriques le

détruisent partiellement, puis le chlore et l'hydrogène se recombinent.

Il éteint les corps en combustion. Il ne réagit pas sur les métalloïdes. Il attaque les métaux décomposant l'eau pour donner des chlorures :

$$Fe + H\,Cl = Fe\,Cl + HO.$$

Si l'on fait agir l'acide chlorhydrique sur une dissolution de soude concentrée, une action vive se déclare, la liqueur s'échauffe, et il se dépose des cristaux de chlorure de sodium.

La réaction est tout à fait analogue à celle qui se manifeste avec l'acide azotique et les autres acides oxygénés. En effet on a :

$$Na\,O\,HO + H\,Cl = Na\,Cl + 2\,HO.$$
$$Na\,O\,HO + Az\,O^5\,HO = Na\,O\,Az\,O^5 + 2\,HO.$$

L'hydrogène de l'un ou de l'autre acide s'est échangé contre le sodium et a formé de l'eau, et l'acide libre, c'est-à-dire le sel d'hydrogène, a fait place au sel de sodium. Quand un sel se forme par l'action d'un acide sur une base, il se produit toujours une simple substitution d'un métal à l'hydrogène. Le chlore (corps simple) joue donc dans l'acide chlorhydrique le même rôle que AzO^6 (corps composé) dans l'acide azotique.

Ajoutons que dans l'exemple précédent et dans tout autre le composé formé par l'hydracide et une base est analogue à celui que produira l'oxacide avec la même base; on ne peut donc pas séparer les chlorures des sels, les hydracides des oxacides. Berzélius appelait les sels à hydracides des sels *haloïdes*.

80. **Composition de l'acide chlorhydrique.** — On reconnaît ce corps à son acidité et au précipité qu'il donne avec les sels d'argent (77). Pour déterminer le rapport du chlore et de l'hydrogène dans ce gaz, on le décompose par le sodium et on détermine l'hydrogène restant.

Fig. 74.

L'opération s'exécute très-simplement dans une cloche courbe (*fig.* 74) où l'on a fait passer un volume connu du gaz, puis un fragment de sodium. On chauffe légèrement pour que le sodium s'empare du chlore, et après le refroidissement on mesure de nouveau le gaz. Le volume de l'hydrogène produit est la moitié de celui du gaz chlorhydrique.

Si de la densité du gaz chlorhydrique.....	1,247
on retranche la demi-densité de l'hydrogène..	0,034
on obtient le nombre.....	1,213

qui représente la demi-densité du chlore. Par conséquent,

2 volumes d'hydrogène (équivalent de ce corps) s'unissent à 2 volumes de chlore (équivalent de ce corps) pour former sans condensation 4 volumes de gaz chlorhydrique, et la formule de cet acide est HCl.

Or l'équivalent du chlore pèse	35,5
celui de l'hydrogène.....	1

La quantité d'HCl pesant..... 36,5 représente son équivalent parce que c'est le poids de ce corps qui fait la double décomposition avec le poids 47 de potasse qui renferme 8 d'oxygène.

On vérifie ce résultat analytique par la synthèse. Du chlore mélangé sur le mercure avec son volume d'hydrogène et abandonné à la lumière diffuse, puis au soleil pour achever la réaction, se change totalement en gaz chlorhydrique. Quand on ouvre le vase sur le mercure, il ne sort pas une bulle de gaz, il ne rentre pas une goutte de mercure, et le liquide est instantanément absorbable par l'eau, ce qui prouve que c'est de l'acide chlorhydrique pur.

Il résulte de ces déterminations et de l'étude de l'eau et de l'ammoniaque que,

1 volume de chlore se combine à
1 volume d'hydrogène pour donner
—
2 volumes d'acide chlorhydrique,

de même que

1 volume d'oxygène s'unit à
2 volumes d'hydrogène pour donner
—
2 volumes de vapeur d'eau,

et que

1 volume d'azote se combine à
3 volumes d'hydrogène pour donner
—
2 volumes d'ammoniaque.

Dans le cas de l'ammoniaque il y a une condensation de moitié, dans le cas de l'eau elle est d'un tiers, pour l'acide chlorhydrique elle est nulle.

Ainsi,

la formule de l'eau HO.....	représente	2	volumes,
» » » l'ammoniaque AzH^3.....	»	4	»
et » » » l'acide chlorhydrique HCl...	»	4	»

de même que,

O	représente	1	volume
H	»	2	»
Az	»	2	»
Cl	»	2	»

Gerhardt a montré que les chlorures, bromures, iodures, sont comparables à l'acide chlorhydrique, et il a fait de cet acide un type dans lequel rentrent tous les chlorures, bromures, iodures minéraux ou organiques. Nous avons montré à plusieurs reprises que les diverses réactions des corps peuvent être expliquées par des substitutions, et que l'action de deux corps simples l'un sur l'autre est explicable par une substitution. C'est pourquoi nous admettrons avec Gerhardt que l'action de l'hydrogène sur les autres corps, sur le chlore par exemple, constitue une double décomposition,

$$\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right.$$

4 vol. 4 vol. 4 vol. 4 vol.

et par suite qu'il conviendrait de doubler l'équivalent de l'hydrogène parce que c'est $H^2 = 4$ vol. qui entre dans les réactions. L'hydrogène, $H^2 = 2$ en poids ou $= 4$ vol., appartiendrait donc au type chlorhydrique. C'est M. Wurtz qui a proposé le premier de réunir en un même groupe l'hydrogène, l'acide chlorhydrique et leurs dérivés mutuels dont Gerhardt avait fait deux types distincts.

La représentation de tous ces faits dans la théorie atomique est très-simple (36).

L'expérience montre que l'eau est formée

de 1 volume d'oxygène et
de 2 volumes d'hydrogène,

et que ces trois volumes forment

2 volumes de vapeur d'eau.

La théorie exprime ce résultat avec clarté par la formule

$$H^2O,$$

qui peint aux yeux la composition de l'eau.

Elle agit de même pour l'ammoniaque; elle lui attribue pour formule

$$Az\,H^3,$$

parce que 2 volumes de ce corps sont formés de

1 volume d'azote et de
3 volumes d'hydrogène.

La même simplicité se retrouve dans la notation de l'acide chlorhydrique. Puisque 2 volumes de ce corps sont formés de

1 volume de chlore et de
1 volume d'hydrogène,

on donne à cet acide la formule

$$H\,Cl,$$

qui représente 2 volumes, comme celle de l'ammoniaque, et celle de la vapeur d'eau.

Les atomes du chlore, du brome et de l'iode représentent 1 volume comme ceux de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote.

Le poids moléculaire de l'acide chlorhydrique se confond avec son équivalent.

Acide du commerce. — L'acide du commerce est impur. Il est jauni par du fer et il contient souvent de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et du chlorure d'arsenic. Pour le purifier on ajoute à la liqueur un peu de bioxyde de manganèse qui change l'acide sulfureux en acide sulfurique; il en résulte un léger excès du chlore que l'on enlève par quelques gouttes de protochlorure de fer qui est changé en perchlorure. On met alors 2 ou 3 grammes de sulfure de barium en poudre fine qui forme avec l'arsenic du sulfure d'arsenic, et avec l'acide sulfurique du sulfate de baryte. Lorsque ces corps se sont déposés on décante le liquide et on le distille.

81. **Son action sur l'économie.** — L'acide chlorhydrique est un poison *corrosif*; à la dose de 15 grammes, il a produit la mort.

Les symptômes et les lésions sont celles qui ont été décrites (71); seulement, dans le cas de cet acide, on observe toujours sur les lèvres et dans la bouche des taches grisâtres, et la formation de fausses membranes épaisses sur les muqueuses qui ont été touchées par l'acide.

Pour rechercher ce corps, on suit la marche que nous avons *indiquée* pour l'acide sulfurique, et, quand on a isolé l'acide on *essaie son* action sur le nitrate d'argent (77).

convient de peser le chlorure d'argent et d'opérer comparement avec des liquides ou des organes d'animaux, car les rures alcalins, et l'acide chlorhydrique lui-même, existent l'économie : nous verrons que l'acidité du suc gastrique est principalement à cet acide.

icide chlorhydrique est rarement employé en médecine. 'en est servi quelquefois comme caustique, en gargaris-, en bains, en limonades (4 gr. par litre).

icide chlorhydrique sert à fabriquer le chlore, l'eau de , le chlorure de chaux, le sel ammoniac, le sel d'étain, etc. emploie pour l'extraction de la gélatine des os.

au régale. — L'acide chlorhydrique réagit sur l'acide azo- : pour fournir l'eau régale. Ce composé n'est pas un mé- e d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique, parce que ces corps s'attaquent mutuellement,

$$Az\,O^5\,HO + H\,Cl = Az\,O^4 + Cl + 2\,H\,O.$$

principe actif en est le chlore naissant : aussi sert-il à rurer les agents rebelles à l'action du chlore libre; l'or et atine sont dans ce cas. Comme le chlore est l'agent oxydant excellence, l'eau régale oxyde énergiquement les corps; ion de l'acide hypoazotique vient dans certains cas se join- à celle du chlore.

eau régale se fait ordinairement par le mélange

de trois parties d'acide chlorhydrique
et d'une partie d'acide nitrique.

. Acides bromhydrique et iodhydrique. — Ces deux es présentent la composition et les propriétés de l'acide hydrique, et l'acide bromhydrique se montre intermé- re entre les deux autres. Leur solubilité est extrême et ssante du composé chloré au composé iodé; il en est de ne des fumées qu'ils produisent et de leur aptitude à la li- faction. L'acide bromhydrique se liquéfie vers — 60, l'acide ydrique vers — 40. La stabilité va décroissant du corps ré au corps iodé. L'acide chlorhydrique n'attaque pas le cure et l'argent, l'acide bromhydrique est décomposé lente- nt par ces métaux, l'acide iodhydrique est détruit rapide- nt par ces corps. Le chlore décompose les deux hydracides brome et de l'iode; le brome décompose l'acide iodhydri- e. La solution d'acide *chlorhydrique est* inaltérable à l'air, *solution d'acide bromhydrique se colore* un peu par du brome,

celle d'acide iodhydrique prend une teinte brune en dissolvant beaucoup d'iode :

$$HI + O = HO + I.$$

On décolore cette solution, et on régénère l'acide iodhydrique, en y dirigeant un courant d'acide sulfhydrique,

$$I + HS = HI + S,$$

puis on filtre pour séparer le soufre précipité.

On ne peut pas préparer ces acides par un procédé analogue à celui de l'acide chlorhydrique, en traitant l'acide sulfurique par un bromure ou par un iodure, parce que l'acide formé est décomposé par l'acide sulfurique,

$$SO^3HO + HI = 2HO + SO^2 + I.$$

On a recours à la décomposition du bromure ou de l'iodure de phosphore par l'eau :

$$PhI^3 + 3HO = PhO^3 + 3HI.$$

Ces préparations se font très-facilement aujourd'hui avec le phosphore rouge (M. Personne). Dans une cornue tubulée on met un peu d'eau et du phosphore rouge, puis on y jette de l'iode. Il se forme entre l'iode et le phosphore de l'iodure de phosphore que l'eau décompose aussitôt. Comme ces gaz attaquent le liége, on soude le tube abducteur au col de la cornue. On recueille le gaz dans un flacon vide plein d'air, ou dans de l'eau si l'on se propose de faire une solution. Avec le phosphore ordinaire l'action est tellement violente qu'elle est dangereuse.

COMBINAISONS DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE AVEC L'OXYGÈNE, LE SOUFRE, L'AZOTE.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES

DU CHLORE.	DU BROME.	DE L'IODE.
Acide hypochloreux. ClO	Acide hypobromeux. BrO	
— chloreux. . . . ClO^3		
— hypochlorique ClO^4	. . . . .	Acide hypoiodique. . IO^4
— chlorique. . . . ClO^5	— bromique. . . BrO^5	— iodique. . . . . IO^5
— perchlorique. ClO^7	— perbromique. BrO^7?	— hyperiodique. . IO^7

83. **Acide hypochloreux,** ClO = 2 vol. — Ce corps, découvert *par* M. Balard, s'obtient en dissolution lorsqu'on agite du *chlore* avec de l'oxyde rouge de mercure délayé dans un peu

d'eau. Il se fait un vide dans le flacon, et l'oxyde se change en un oxychlorure blanc grisâtre :

$$2\,Cl + 2\,HgO = HgO,\,HgCl + ClO.$$

On le prépare à l'état de pureté par une méthode due à Pelouze, qui consiste à diriger un courant de chlore sur de l'oxyde jaune de mercure. Cet oxyde possède la même composition que l'oxyde rouge, mais, comme il a été obtenu par voie humide, il est moins agrégé et il s'attaque sans le concours de l'eau. Le courant de chlore doit être lent. Si le chlore est sec et que l'on dispose à la suite du tube en U, où est l'oxyde, un tube entouré de glace, il se condense dans celui-ci un liquide rouge vermeil bouillant à + 20°. La vapeur de ce corps est jaune verdâtre et douée d'une odeur mixte de chlore et d'iode. L'eau en dissout près de 200 volumes. Sa densité est 2,98.

L'action solaire, une secousse un peu brusque, le détruisent. Au contact de beaucoup de corps, tels que le potassium, l'arsenic, le phosphore, il se décompose et brûle ces substances.

Gay-Lussac, en chauffant ce gaz dans des tubes étroits, est parvenu à le décomposer sans que le tube éclate, et l'analyse des produits formés lui a montré : 1° qu'ils sont formés de deux volumes de chlore et d'un volume d'oxygène; 2° que ces deux volumes de chlore et ce volume d'oxygène sont condensés au tiers comme l'hydrogène et l'oxygène dans l'eau, c'est-à-dire qu'ils ne forment que deux volumes d'acide hypochloreux.

Ce gaz possède des propriétés oxydantes très-remarquables que l'on ne retrouve ni dans l'oxygène ordinaire ni dans le chlore. Ainsi il change le sulfure de plomb en sulfate, phénomène que l'ozone et l'eau oxygénée réalisent seuls, et il transforme l'acide oxalique en acide carbonique :

$$C^2O^3 + ClO = C^2O^4 + Cl.$$

En effet, si l'on verse de l'acide hypochloreux dissous dans une solution d'acide oxalique, on voit aussitôt un vif dégagement dû à l'acide carbonique et au chlore. Gay-Lussac a constaté qu'un volume d'acide hypochloreux décolore deux fois plus de matière que le même volume de chlore, ce qui revient à dire qu'il décolore deux fois plus que le chlore qu'il renferme. Nous en déduirons ce fait d'une haute importance, que l'acide hypochloreux agit par son oxygène.

Blanchiment. — Depuis longtemps on admet que la décoloration n'est pas due au chlore, mais à l'oxygène naissant qu'il développe en présence de l'eau. M. Kolb, dans un travail récent, a donné la preuve de ce fait, et il a établi que le blanchiment provient d'une absorption d'oxygène par la matière colorante et non pas d'une déshydrogénation de celle-ci. Lorsqu'on soumet du fil sec à l'action du chlore desséché, le fil n'est pas décoloré même sous l'influence du soleil, et de plus il perd toute sa cohésion. Si l'on remplace le chlore par l'acide hypochloreux sec, le tissu est blanchi, mais il est encore désagrégé. On n'observe pas de formation d'eau, par conséquent il n'y a pas déshydrogénation. D'ailleurs le tissu ne perd pas, mais augmente de poids; on peut donc admettre que la matière s'oxygène pendant le blanchiment.

L'eau de chlore ne peut servir au blanchiment que si elle est très-étendue; l'action est lente et la fibre plus ou moins altérée.

L'eau oxygénée blanchit parfaitement et n'attaque pas sensiblement la fibre.

La solution d'acide hypochloreux se comporte d'une façon intermédiaire entre les deux corps précédents. Cet acide est d'une préparation et d'une conservation trop difficiles pour que l'on puisse songer à l'utiliser dans la décoloration et la désinfection, mais il n'en est pas de même pour ses sels. Lorsqu'au lieu de diriger du chlore sur une base faible, comme l'oxyde de mercure, on fait arriver ce gaz sur de la chaux éteinte ou dans une solution étendue de carbonate de soude, on obtient un mélange d'hypochlorite et de chlorure, à équivalents égaux, appelé, dans le cas de la chaux, le chlorure de chaux,

$$Ca\,Cl + Ca\,O,\,Cl\,O,$$

dans le cas de la soude, l'eau de Javel ou de Labarraque,

$$Na\,Cl + Na\,O,\,Cl\,O.$$

Le premier de ces corps est solide, le second est toujours en dissolution; voici la réaction qui les fournit :

$$2\,Cl + 2\,Ca\,O = Ca\,Cl + Ca\,O,\,Cl\,O.$$

Ces substances ont le précieux avantage de ne se décomposer que lorsqu'elles sont en présence des acides, de sorte qu'en réglant la dose d'acide on règle la réaction : ainsi, au contact de l'air, qui contient un acide très-faible et en très-petite quantité, il se produit une action extrêmement lente. L'action des acides

sur ces corps peut être expliquée de la façon suivante : soit l'acide chlorhydrique,

$$Ca\,Cl + Ca\,O.\,Cl\,O + 2\,H\,Cl = 2\,(Ca\,Cl) + 2\,HO + 2\,Cl.$$

Soit un acide faible, l'acide carbonique,

$$Ca\,Cl + Ca\,O,\,Cl\,O + CO^2 = Ca\,Cl + Ca\,O,\,CO^2 + Cl\,O;$$

l'acide intervient pour mettre en liberté l'acide hypochloreux, puis l'eau décomposée fournit de l'oxygène naissant :

$$Cl\,O + HO = HCl + O^2.$$

Dans l'un et l'autre cas il y a décomposition de l'eau et par suite formation d'oxygène naissant qui est l'agent décolorant, mais dans la première circonstance l'altération est très-forte par suite de la grande quantité de chlore. L'altération est beaucoup moindre dans le second cas; elle serait nulle si l'on faisait agir le chlorure de chaux sur le tissu sans qu'il y ait action de l'air, parce qu'il n'y aurait pas de production de chlore. Il se fait dans cette circonstance du chlorure de calcium et de l'oxygène ou peut-être du bioxyde d'hydrogène.

Acide chloreux ClO^3. — Cet acide, découvert par M. Millon, s'obtient en réduisant l'acide chlorique ClO^5 par un agent réducteur, l'acide arsénieux, l'acide tartrique, le bioxyde d'azote.

Ce gaz est jaune; l'eau n'en dissout que 6 à 7 volumes, et elle prend une teinte d'un jaune d'or magnifique. Sa densité est 2,64.

Ce gaz détone vers 60° et en présence du soufre, du phosphore et de beaucoup de corps.

C'est un acide très-faible, car il ne s'unit aux bases fortes telles que la potasse et la soude, qu'après un contact de quelques heures. C'est un agent de décoloration.

Acide hypochlorique ClO^4. — Découvert par Davy.

On chauffe légèrement au bain-marie le fond d'un petit tube contenant 5 à 10 grammes de chlorate de potasse fondu avec 25 à 30 grammes d'acide sulfurique concentré. Ce gaz peut être recueilli sur le mercure, ce qui n'est pas possible pour les deux précédents qui attaquent aussitôt ce métal. Lorsqu'on veut préparer simplement une dissolution de ce corps, on remplace l'acide sulfurique par l'acide oxalique.

C'est un gaz jaune foncé, dont la densité est 2,32. Il est condensable en un liquide rouge qui bout à — 20°, dont l'eau dis-

sout 20 fois son volume. Il détone comme l'acide hypochloreux par une secousse, une chaleur de 50°, un rayon de soleil, etc. Il se scinde alors en ses deux éléments. Lorsque cette destruction a lieu, un éclair se produit.

Si l'on place dans un verre plein d'eau un fragment de phosphore et des cristaux de chlorate de potasse, puis que l'on fasse tomber, par le moyen d'un tube à entonnoir, de l'acide sulfurique dans le fond de ce vase, on voit le phosphore brûler dans l'eau sous l'influence du chlore et de l'oxygène de l'acide hypochlorique.

C'est un agent de décoloration. Semblable en ce point, comme en certains autres, à l'acide hypoazotique, il ne s'unit pas aux bases et se trouve détruit en acide chlorique et en acide chloreux,

$$2\ ClO^4 = ClO^5 + ClO^3.$$

Acide chlorique ClO^5. — Découvert par Gay-Lussac. Il se prépare en décomposant goutte à goutte une solution de chlorate de baryte par l'acide sulfurique. Dès qu'il ne se forme plus de précipité, on filtre, on évapore la liqueur au bain-marie, puis on termine la concentration dans le vide.

Il se présente alors sous forme d'un liquide jaune qui se détruit sans cesse quoiqu'il contienne encore de l'eau. Ce liquide est un oxydant énergique; il oxyde l'acide sulfureux, détruit l'acide chlorhydrique, l'acide sulfhydrique :

$$ClO^5 + 5\ SO^2 = Cl + 5\ SO^3,$$
$$ClO^5 + 5\ HCl = 6\ Cl + 5\ HO.$$

S'il est concentré, il enflamme le phosphore, le soufre, l'alcool, et il perce le papier. Il rougit d'abord la teinture de tournesol, puis il la décolore.

C'est un acide monobasique. Le chlorate de potasse KO, ClO^5 est, avec le chlorate de baryte, le seul de ses sels qui soit employé.

Acide perchlorique ClO^7. — Découvert par le comte Stadion. On prépare le perchlorate de potasse en abandonnant à l'air dans une capsule de porcelaine du chlorate de potasse mêlé à 5 parties d'acide sulfurique et en chauffant légèrement au bain-marie pour terminer la réaction,

$$3\ KO, ClO^5 + 2\ SO^3\ HO = 2\ ClO^4 + 2\ (KO, SO^3) + KO, ClO^7 + 2\ ClO^4.$$

Ce sel est peu soluble, on le lave, puis on le distille avec 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré. Il passe un peu au-des-

l'acide perchlorique monohydraté qui se condense
jaune très-mobile. La température s'élève alors
jusqu'à 200° et il distille un liquide qui cristallise
issement; c'est un autre hydrate $ClO^7, 3HO$. Cette
st pas sans danger, car l'acide perchlorique con-
n moins stable que l'acide étendu. Il vaut mieux se
traiter le chlorate de potasse par un acide nommé
luosilicique. On sépare le précipité d'hydrofluosi-
se, on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle répande
uis on distille : l'acide chlorique se décompose en
solution très-concentrée d'acide perchlorique.
chlorique monohydraté est incolore, d'une den-
Il est extrêmement avide d'eau, il se décompose
, et il détone en présence du charbon de bois, du
er.
t étendu d'eau, il est très-stable; il n'est pas dé-
a lumière et il n'a pas d'action décolorante.

IPOSÉS OXYGÉNÉS DU BROME ET DE L'IODE.

és du brome ne presentent pas d'intérêt.
omposés de l'iode on ne connaît bien que l'acide

Iodique IO^5HO. — On chauffe dans un ballon par-
chlorate de potasse et d'iode avec 5 parties d'eau
tout l'iode ait disparu. On traite la solution d'iodate
r de l'azotate de baryte. On lave l'iodate de baryte
n le décompose par l'acide sulfurique étendu. On
ate de baryte par le filtre, et on évapore la liqueur
'il se forme des cristaux. Ces cristaux constituent
HO. Ce corps est beaucoup plus stable que l'acide
r il perd son eau à 170° sans se détruire en don-
hydre. Néanmoins c'est un agent réducteur; ainsi
eux est oxydé par lui et l'iode précipité. On se sert
our déceler des traces d'acide sulfureux; on verse
n mélange d'amidon et d'acide iodique dissous, et
roduit la belle coloration due à l'iodure d'amidon.
employer trop d'acide sulfureux, parce qu'il y
ration :

$$I + 2\,HO + SO^2 = SO^3\,HO + HI.$$

de soufre CIS^2. — *On le* prépare en dirigeant

un courant de chlore sec sur du soufre légèrement chauffé dans une cornue.

Il distille un liquide doué d'une odeur fétide, jaune, fumant, et qui bout à 139°; c'est le chlorure. Il est nécessaire que le soufre reste en excès, car si l'on fait passer du chlore dans ce chlorure de soufre, la couleur se fonce et on obtient un mélange de produits plus chlorés. Lorsqu'on distille ces produits, ils se détruisent en dégageant du chlore, et il reste dans la cornue le chlorure ClS^2. Suivant M. Carius ces liquides renferment une combinaison du chlorure ClS^2 avec le chlorure correspondant à l'acide sulfureux.

L'iodure de soufre est quelquefois employé en médecine.

Chlorure, iodure d'azote. — Toutes les fois que le chlore arrive en excès dans de l'ammoniaque ou dans un sel ammoniacal, il se produit un phénomène lumineux dû à la décomposition d'un composé dont la formule est $AzCl^3$, c'est-à-dire d'un corps qui peut être considéré comme de l'ammoniaque dans laquelle l'hydrogène a été remplacé par du chlore. Lorsque la température est maintenue basse, on peut apercevoir ce corps qui tombe au fond du liquide sous forme d'une huile jaune très-dangereuse, car une légère chaleur, et le contact de beaucoup de corps tels que le phosphore, les essences, le décomposent instantanément avec une violente explosion. Son pouvoir brisant est extrême, et sa découverte a coûté à Dulong deux doigts et un œil.

Lorsqu'on agite de l'iode en poudre pendant quelques minutes dans de l'ammoniaque, l'iode brunit, et, si on recueille la poudre sur un filtre, qu'on la lave, qu'on la laisse sécher à l'air libre, on a une matière très-ténue qui détone par le simple frôlement d'une barbe de plume, en dégageant des vapeurs violettes. Ce corps n'est pas un iodure d'azote, mais un iodhydrure d'azote dont la formule est $AzHI^2$, ou $Az^2H^3I^3$.

COMPOSÉS DU FLUOR.

85. On connaît un minéral très-beau, nommé le spath fluor. Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il dégage un gaz acide et fumant comme le fait un chlorure, un bromure ou un iodure. On admet en raison de ces coïncidences que ce minéral et cet acide renferment un corps simple, appelé le *fluor*, uni au calcium dans le minéral, à l'hydrogène dans l'acide.

Acide fluorhydrique. — On le prépare en décomposant

le fluorure de calcium pulvérisé par l'acide sulfurique concentré :

$$Ca\,Fl + SO^3\,H\,O = Ca\,O,\,SO^3 + H\,Fl.$$

On opère dans une capsule en fonte ou en plomb sur laquelle on lute, avec de l'argile, un dôme en plomb qui s'emmanche dans un tube en U en plomb qu'on refroidit par de la glace. On ne peut pas se servir de vases en verre parce que l'acide fluorhydrique corrode énergiquement cette matière (*fig.* 75).

Fig. 75.

Il se condense dans le récipient un liquide incolore, très-acide d'eau, très-fumant, d'une densité égale à 1,06 et d'un pouvoir corrosif et irritant tellement forts que quelques gouttes tombées sur la main produisent une inflammation très-forte, et peuvent amener la mort.

Emplois. Cet acide est employé pour la gravure sur verre. On trait avec un stylet un dessin sur une lame de verre recouverte de vernis et on l'expose à la vapeur d'acide fluorhydrique produite dans un tût en plomb ou en terre, ou bien on passe une solution étendue de l'acide avec un pinceau sur le vernis de façon que le liquide pénètre dans les points où le verre a été mis à nu. Au bout de quelques minutes on lave la plaque et on enlève le vernis avec de l'alcool ou de l'essence. Les traits faits sur la cire sont reproduits en creux sur le verre : ils sont opaques si la gravure a été faite avec le gaz ou avec certains fluorhydrates, et ils sont transparents lorsque la gravure a été faite avec l'acide liquide.

Un grand nombre d'essais ont été entrepris en vue d'isoler le fluor. M. Frémy a notamment obtenu un gaz qui paraît être le fluor. Mais il est si corrosif qu'il perce immédiatement le platine, le charbon et la *matière de tous les* vases dans lesquels on opère.

3e FAMILLE.

AZOTE, PHOSPHORE, ARSENIC, ANTIMOINE.

Des considérations particulières nous ayant contraint d'examiner l'azote antérieurement, nous allons étudier les trois autres corps; mais il faut se rappeler que l'azote doit être placé à leur tête.

PHOSPHORE.

Retiré de l'urine par Brandt en 1670, des os par Gahn en 1769.

Ph = 31. Cet équivalent représente 1 volume.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 4,32; poids du litre, 5gr,85.
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène ou poids de 2 atomes 62 (1).
Aspect métallique, solide, fusible à 44°2, distillant à 290°.

86. **État naturel. Préparation.** — On trouve dans la nature divers phosphates, et notamment des gisements considérables de phosphate de chaux.

C'est un aliment nécessaire aux végétaux et aux animaux, car on en trouve dans la cendre des uns et des autres. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides même faibles; aussi pénètre-t-il dans l'économie à la faveur de l'acide carbonique qui se trouve dans les eaux.

Pour préparer le phosphore on brûle les os à l'air. La matière organique qu'ils renferment disparaît à l'état de gaz et il reste une matière minérale formée de carbonate de chaux et de phosphate tribasique 3 CaO, PhO^5.

On la pulvérise, on la délaye dans beaucoup d'eau, et on y verse un excès d'acide sulfurique. Il se dégage de l'acide carbonique, il se précipite du sulfate de chaux et il reste en dissolution un phosphate, appelé phosphate acide, qui diffère du premier en ce que 2 équivalents d'eau ont pris la place de 2 équivalents de chaux,

$$3\,CaO,\ PhO^5 \;-\; CaO\ 2\,HO,\ PhO^5.$$

(1) La molécule de phosphore, c'est-à-dire la quantité qui correspond à 2 volumes de vapeur, renferme 4 atomes de phosphore au lieu de 2; ce qui revient à dire que l'atome de phosphore n'occupe qu'un demi-volume, au lieu d'en occuper *un* comme cela se présente pour les autres corps.

La réaction s'exprime ainsi :

$$CaO, CO^2 + 3\,CaO, PhO^5 + 3\,SO^3\,HO = CO^2 + 3\,(CaO, SO^3) + CaO\,2\,HO, PhO^5.$$

On filtre, et l'on évapore la solution à siccité, ce qui donne pour résidu une masse pâteuse de phosphate acide que l'on mêle à 20 pour 100 de son poids de poussier de charbon. On chauffe ce mélange dans une bassine, puis on le distille dans une cornue en grès dont le col s'emmanche dans un récipient en cuivre contenant de l'eau (*fig.* 76).

Fig. 76.

Il se dégage d'abord de l'eau, puis du phosphore qui décompose une petite quantité d'eau et fournit un peu d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable qui met le feu à l'oxyde de carbone produit dans la réaction.

$$10\,C + 3\,(CaO\,2\,HO, PhO^5) = 3\,CaO, PhO^5 + 10\,CO + 6\,HO + 2\,Ph.$$

Le phosphore est filtré dans une caisse contenant de l'eau chaude et du noir animal, placé sur une plaque percée de trous, qui retient les impuretés.

Pour préparer les bâtons de phosphore, on le fond sous l'eau, et on l'aspire avec la bouche ou avec une poche en caoutchouc dans des tubes en verre, en ayant soin de tenir toujours une couche d'eau tiède au-dessus du phosphore, afin que ce corps ne prenne pas feu.

On avait remarqué depuis fort longtemps que le phosphore abandonné à la lumière, ou soumis à diverses réactions, devient rougeâtre sur les parois, et l'on avait admis à la légère que ce corps rouge est un oxyde de *phosphore*. M. Schrötter de Vienne, *reprenant l'examen de cette matière*, constata qu'elle *forme sans variation de poids, dans le vide*, dans les gaz inertes

comme l'azote, l'hydrogène, etc., et par suite que c'est une variété allotropique du phosphore.

On prépare aujourd'hui cette espèce de phosphore sur une assez grande échelle, parce qu'il sert à faire des allumettes, connues sous le nom d'allumettes au phosphore rouge ou au phosphore amorphe. L'opération se fait dans de grandes chaudières en fonte. On y introduit du phosphore ordinaire, puis on recouvre ce vase d'un couvercle que l'on ferme hermétiquement. Ce couvercle porte un tube en métal dont l'autre extrémité plonge dans du mercure. Comme il faut, pour obtenir le phosphore rouge, chauffer l'autre variété dans des limites de température très-voisines de 240°, la chaudière repose dans un bain de sable placé lui-même dans un bain d'alliage de plomb et d'étain où plongent des thermomètres. On chauffe très-lentement pour chasser l'eau qui baigne le phosphore ordinaire, et quand il ne s'en dégage plus dans le mercure, on élève la température vers 240° et on la maintient pendant huit à dix jours. Au bout de ce temps on laisse refroidir la masse, on la concasse, on la pulvérise et on la lave avec une solution de soude faible, puis avec du sulfure de carbone pour enlever le phosphore ordinaire non transformé.

Ces deux variétés sont entièrement différentes, comme le montre le tableau suivant :

Phosphore ordinaire.	Phosphore modifié.
Incolore	Rouge.
Très-vénéneux	Tout à fait sans danger.
Cristallisé en dodécaèdres du système régulier	Amorphe.
Soluble dans le sulfure de carbone, dans l'éther, les essences	Insoluble dans ces liquides.
Mou et flexible s'il est pur	Dur, cassant, pulvérisable.
Odorant et phosphorescent	Sans odeur, non phosphorescent.
Translucide	Opaque.
Densité 1,83	Densité 1,96
Fond à 44°2	Infusible.
Bout à 290°	Ne bout pas ; se transforme au-dessus de 260° en phosphore ordinaire, mais la transformation ne s'accomplit que lentement à moins qu'on ne chauffe à des températures très-supérieures à 260°.
Il s'oxyde avec rapidité dans l'air *humide* et prend feu à 60°	Il se mouille à la longue dans l'air humide, il n'est pas inflammable.

Phosphore ordinaire.	Phosphore modifié.
Il se combine avec explosion au soufre; il est vivement attaqué par l'acide azotique et par les solutions alcalines faibles.....	Il est faiblement attaqué par le soufre; il ne l'est pas par l'acide azotique et par les solutions alcalines faibles.

Propriétés. — La phosphorescence se produit avec la modification blanche du phosphore dans deux circonstances bien différentes. Du phosphore luit dans le vide, dans un gaz inerte comme l'azote, et le phénomène se manifeste tant que l'espace n'est pas saturé de vapeur de phosphore. Chose singulière, il ne se déclare pas dans l'oxygène pur. Par conséquent il y a phosphorescence possible sans oxydation.

D'autre part, le phosphore luit dans l'air et s'oxyde. Nous avons dit que la phosphorescence n'a pas lieu avec l'oxygène dans les conditions ordinaires. Mais vient-on à diminuer la pression de l'oxygène, soit par un vide partiel, soit en le mêlant à de l'azote, de l'hydrogène, aussitôt le phénomène se déclare. Lorsque le phosphore est abandonné dans l'air humide, il répand des fumées blanches qui sont dues à une formation légère d'azotite d'ammoniaque produit par les éléments de l'air et de l'eau. Le composé du phosphore qui prend naissance est l'acide phosphoreux. Les fumées et l'oxydation du phosphore n'ont pas lieu si l'air contient une faible proportion d'hydrogène sulfuré, d'hydrogène bicarboné, d'alcool, d'éther, d'essence de térébenthine. Tous ces faits singuliers n'ont pas reçu d'explication satisfaisante.

Le phosphore prend feu à 60° dans l'oxygène ou dans l'air, et brûle avec une lumière très-éclatante : il se forme de l'acide phosphorique. Un frottement un peu brusque, le contact de deux bâtons de phosphore en amènent l'inflammation; aussi doit-on le conserver toujours sous l'eau. Les brûlures par cet agent sont très-dangereuses, parce que l'acide phosphorique est extrêmement corrosif.

Le phosphore est un combustible par excellence; le chlore et le brome l'attaquent mieux encore que ne le font l'oxygène et le soufre, car il prend feu spontanément en présence de ces corps.

Le phosphore est presque exclusivement employé à la fabrication des allumettes. Une allumette ordinaire se compose d'un morceau de bois soufré sur lequel on dépose une pâte formée de phosphore *amené à une division extrême* dans un mucilage *gommeux et coloré.*

Ces allumettes amènent souvent des incendies et des empoisonnements. On évite l'un et l'autre de ces dangers par l'emploi du phosphore amorphe délayé dans un mucilage et appliqué sur du bois ou sur du carton avec un peu de verre pilé. Ce phosphore ne prend feu que si l'on le frotte avec une allumette soufrée sur laquelle on a déposé diverses préparations et notamment une pâte faite avec un mélange de

Colle forte.....	1
Chlorate de potasse..	6
Sulfure d'antimoine..	3

Action du phosphore sur l'économie. — Ce corps doit être administré avec une extrême prudence, et à dose très-faible. Il paraît ranimer les forces, et on le donne surtout dans les fièvres adynamiques et dans certains cas de paralysie et de rhumatisme.

Le phosphore est rarement employé à l'état de liberté dans les pharmacies. On s'en sert surtout pour faire la pâte phosphorée. C'est, en résumé, un mélange de phosphore et de farine; on y ajoute souvent du suif, des noix pilées, du sucre et d'autres matières dont les rats, les mulots et les souris sont friands. Soubeiran recommande de faire une pâte avec 10 parties de farine et une quantité d'eau bouillante suffisante, d'y verser 1 partie de phosphore préalablement fondu sous l'eau, et d'agiter pour opérer un mélange intime.

On fait quelquefois de l'éther, de l'huile, de la pommade phosphorée. L'éther phosphoré s'obtient en agitant le phosphore avec de l'éther aussi pur que possible, car l'alcool et surtout l'eau diminuent la quantité dissoute. Ce liquide contient 0,7 parties de phosphore pour 100.

L'huile phosphorée se prépare en chauffant au bain-marie pendant une demi-heure 1 gramme de phosphore avec 50 grammes d'huile d'olives dans un flacon à peu près rempli de ce liquide; on agite de temps à autre. Le bouchon doit être placé sur le flacon pendant l'opération. Par le refroidissement il se sépare une partie du phosphore qui s'est dissous à chaud. On décante le liquide dans des flacons de manière à les remplir. 16 grammes d'huile dissolvent 1 centigramme de phosphore.

On prépare la pommade phosphorée, de la même façon, avec 1 gramme de phosphore pour 100 grammes d'axonge de porc. Seulement, lorsque la dissolution est faite, on agite jusqu'à complet refroidissement.

On a quelquefois besoin de phosphore divisé ; pour l'obtenir on met de l'eau tiède et une petite quantité de phosphore ordinaire dans un flacon. On fait reposer ce vase dans une capsule pleine d'eau tiède que l'on chauffe légèrement. Lorsque le phosphore est fondu, on agite vivement le flacon sous un courant d'eau froide jusqu'à solidification complète.

Empoisonnements par le phosphore. — La vapeur de phosphore possède une action énergique sur les os. On a remarqué que les os du nez des ouvriers, dans les fabriques de phosphore et d'allumettes, se carient et se rongent si des précautions ne sont pas prises pour les mettre à l'abri des vapeurs de ce corps.

Les empoisonnements par le phosphore, très-rares autrefois, sont devenus malheureusement très-fréquents. Ce corps occupe le premier rang dans la statistique criminelle, et dans ces six dernières années il y a eu 103 poursuites au sujet d'empoisonnements par le phosphore et 28 seulement pour des empoisonnements par l'arsenic. L'emploi si commun des allumettes et de la pâte phosphorée contre les animaux nuisibles, mettant le phosphore entre toutes les mains, est la cause de cet accroissement extraordinaire.

87. L'empoisonnement par le phosphore se présente avec des caractères variables, et sa marche est souvent si bizarre que le diagnostic est souvent très-difficile.

Lorsqu'il a été administré à l'état solide, l'effet n'est pas immédiat. Au bout d'une heure ou deux il se déclare de vives douleurs à la gorge, un gonflement de la langue, des nausées sans vomissements et enfin des vomissements muqueux ou bilieux suivis de coliques et de diarrhée. Ces accidents ne durent pas au delà de trente-six heures, et souvent alors il se produit un état de calme tel que le malade paraît guéri, mais tout à coup il meurt sans accidents nouveaux. D'autres fois cette sédation est très-courte; vers le troisième jour, les vomissements reparaissent accompagnés d'évacuations alvines. L'ictère apparaît, puis il se déclare des convulsions, du délire et enfin le coma, que la mort suit du septième au douzième jour.

Dans d'autres cas cette action sur le système digestif est accompagnée d'une attaque du système nerveux. On observe un engourdissement suivi de crampes violentes, de syncopes fréquentes et prolongées. La voix s'éteint, la prostration augmente et peut durer cinq à six jours. Vers cette époque une excitation

extrême se déclare, le délire apparaît soudain, et enfin l'état comateux précurseur de la mort qui a lieu vers le même laps de temps que dans le cas précédent.

Il est une troisième marche de l'empoisonnement plus lente et plus difficile à reconnaître. Le début est le même, mais il est moins douloureux, et les vomissements sont sanguins. Cet état se calme, et la période de sédation peut durer plusieurs semaines, à tel point que le malade paraît en voie complète de guérison. Tout à coup il se déclare une hémorrhagie du nez ou d'une autre partie du corps, suivie bientôt d'une foule d'autres qui prennent toutes les voies. Le sang est devenu très-liquide, et le malade en perd tant qu'il s'engourdit et s'affaisse peu à peu. Le système nerveux s'attaque, et le malade meurt souvent sept à huit mois après les premiers accidents.

Chez les jeunes enfants les symptômes se réduisent souvent à des crampes, des convulsions, de l'engourdissement. La mort arrive au bout d'un à deux jours.

On voit par ces symptômes si divers qu'il est difficile de classer le phosphore parmi les poisons. Cependant quand il a été administré à l'état solide, — et c'est le cas le plus fréquent, — il excite, corrode les points touchés, il va même jusqu'à perforer les parois du tube digestif; aussi le classe-t-on quelquefois parmi les poisons excitants ou corrosifs.

On ne connaît pas de contrepoison certain du phosphore; il faut donc se hâter de faire évacuer le poison par tous les moyens possibles. Cependant M. Personne vient d'annoncer que l'essence de térébenthine est un bon antidote du phosphore.

Il est difficile de conclure l'empoisonnement par le phosphore de l'examen de symptômes aussi variés. Ce poison passe en grande partie dans les urines; aussi doit-on essayer avec soin l'urine contenue dans la vessie. On a été fort longtemps sans posséder une méthode commode et exacte pour déceler le phosphore. M. Mitscherlich en a fait connaître une qui est très-simple et très-précise. Elle repose sur la propriété dont jouissent des quantités même extrêmement faibles de phosphore de répandre des lueurs dans l'obscurité. L'appareil doit être placé dans une chambre aussi obscure que possible (*fig.* 77).

Il se compose d'un fourneau A dont la flamme est cachée *aussi bien* que possible par un bain de sable sur lequel est le *ballon B* rempli à moitié par les matières suspectes.

C, tube droit ou contourné, entouré d'eau froide.
D, flacon où se condense le produit de la distillation.

Fig. 77.

On divise les organes en petits fragments, et après en avoir fait une bouillie claire, on y ajoute un peu d'acide sulfurique de façon à rendre la liqueur acide, car si la liqueur était ammoniacale, la phosphorescence ne se déclarerait pas. Cette absence de lueurs a lieu pareillement lorsque les vapeurs renferment de l'alcool, de la créosote, de la térébenthine, etc.

Il est préférable, dans ce dernier cas, de faire la distillation dans un courant d'acide carbonique. On prépare ce gaz par la méthode ordinaire, on le lave dans de l'eau, et on le fait arriver par un tube dans le ballon de l'appareil précédent. Il est rare qu'on soit obligé de recourir à cette modification; d'ailleurs, en supposant que les lueurs ne se soient pas produites, on doit toujours rechercher les composés oxygénés du phosphore

le liquide du flacon.

vapeur d'eau entraîne de la vapeur de phosphore qui réune lueur dans le tube à partir du point où l'eau se con: il faut donc *renouveler l'eau sans cesse*. Avec le produit *e allumette introduit dans 200 grammes* d'aliments on ob-

serve pendant 20 minutes au moins un anneau phosphorescent dans le tube C.

Le liquide recueilli dans le flacon, agité dans l'obscurité, paraît un corps en feu et il répand une odeur alliacée. Il contient un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique. On lui ajoute quelques gouttes d'acide azotique, on évapore doucement à sec et l'on reprend par l'eau; cette liqueur ne renfermant plus alors que de l'acide phosphorique, on recherche ce corps par ses réactifs ordinaires.

M. Dusart a eu l'idée d'appliquer à la recherche du phosphore la propriété que possède ce corps de colorer en vert la flamme de l'hydrogène.

On prend le liquide qui s'est condensé dans le flacon, et on y ajoute du nitrate d'argent; il se forme un précipité de phosphure d'argent. On l'introduit dans un appareil de Marsh dont le tube recourbé est terminé par un ajutage de platine. Si cette matière contient du phosphore la flamme, écrasée par une soucoupe de porcelaine, au lieu d'être incolore, présente une belle teinte *vert-émeraude*.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU PHOSPHORE.

88. Lorsqu'on fait passer de la vapeur de phosphore sur de la chaux vive portée au rouge il se forme un phosphure de calcium $Ph\,Ca^2$ qui reste mélangé à de la chaux et à du phosphate de chaux. Si l'on jette ce mélange dans un verre contenant de l'eau tiède, il se dégage un gaz qui prend feu spontanément à sa sortir de l'eau.

M. Paul Thenard a montré que ce gaz est complexe. En le forçant à passer dans un tube fortement refroidi, il a recueilli dans celui-ci un liquide jaunâtre, PhH^3, qui possède trois propriétés saillantes. La lumière le décompose; aussi doit-on le préparer dans un endroit tout à fait obscur. Beaucoup de corps, l'acide chlorhydrique notamment, le détruisent à froid en donnant deux autres phosphures, l'un solide, l'autre gazeux, qui ne sont l'un ni l'autre spontanément inflammables :

$$5\,PhH^3 = \underbrace{3\,PhH^3}_{\text{gazeux.}} + \underbrace{Ph^2H}_{\text{solide.}}$$

Il prend feu spontanément à l'air, et il s'écoule comme *ruisseau* de feu. Ce sont des traces de ce corps qui com-

quent l'inflammabilité au gaz dégagé par le phosphure de calcium, et il suffit d'en ajouter une goutte dans de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone pour que ces gaz prennent feu dans l'air.

On utilise sa décomposition pour préparer les deux autres phosphures. On fait tomber par un tube large des bâtons de phosphure de calcium dans de l'eau renfermant un tiers de son volume environ d'acide chlorhydrique (*fig.* 78). Il se dépose dans

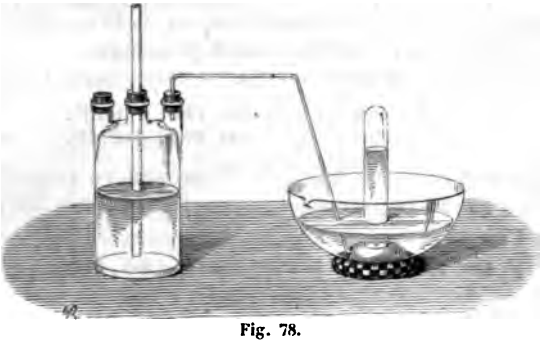


Fig. 78.

le vase une matière jaune, qui est le phosphure solide, et il se dégage le composé PhH^3.

Ce dernier est un gaz incolore et doué d'une odeur alliacée. L'eau n'en dissout que le huitième de son volume; l'alcool, l'éther, les essences en dissolvent davantage. Il ne brûle qu'à la température de 100°.

Il prend feu à froid au contact du chlore; on doit faire arriver ce gaz bulle à bulle dans le phosphure.

Il est absorbé par les sels de cuivre et d'argent, et on l'agite avec une de ces solutions lorsqu'on veut l'enlever d'un mélange gazeux.

Il partage avec le gaz ammoniac la propriété de se combiner directement avec les acides bromhydrique et iodhydrique gazeux. Il en résulte des sels cubiques comme les composés ammoniacaux correspondants, et formés comme eux par des volumes égaux de l'acide et du phosphure d'hydrogène unis sans condensation; mais les combinaisons du phosphure sont décomposables par l'eau. Ce gaz ce combine également, comme l'ammoniaque, aux chlorures anhydres d'étain et d'antimoine. Ces raisons ont conduit à donner *à ce gaz la formule* PhH^3 correspondante *de celle de l'ammoniaque.*

On obtient très-facilement un mélange gazeux spontanément inflammable de ce phosphure avec le phosphure liquide en chauffant 3 ou 4 petits fragments de phosphore dans un très-petit ballon avec une solution concentrée de potasse en quantité telle qu'elle remplisse ce vase aux 3/4. Comme le gaz prend feu à l'air, on n'adapte le tube abducteur que lorsque le gaz ne s'enflamme au goulot du vase.

On remplace quelquefois ce mélange par des boulettes faites avec une pâte épaisse de chaux éteinte et d'eau au milieu desquelles on place un petit fragment de phosphore.

Les réactions sont les suivantes;

$$3\ Ph + 2\ CaO\ HO = 2\ (CaO, PhO) + PhH^3.$$
$$4\ Ph + 3\ CaO\ HO = 3\ (CaO, PhO) + PhH^3.$$

Il se produit en même temps de l'hydrogène en raison de la tendance que les hypophosphites possèdent à former des phosphates;

$$KO, PhO + 2\ KO + 4\ HO = H^4 + 3\ KO, PhO^5.$$

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE.

On en connaît trois :

l'acide hypophosphoreux	$PhO, 3HO$
l'acide phosphoreux	$PhO^3, 3HO$
l'acide phosphorique	PhO^5

Les deux premiers acides sont fort peu stables et se transforment dans le troisième.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

89. Nous venons de voir que l'action des bases hydratées sur le phosphore fournit, outre les phosphures d'hydrogène, des hypophosphites. Le meilleur procédé pour préparer l'acide hypophosphoreux consiste à faire bouillir le phosphore avec une solution de baryte. L'hydrogène phosphoré se dégage et l'hypophosphite de baryte reste en dissolution. On traite la solution par de l'acide sulfurique pour enlever la baryte à l'état de sulfate insoluble, et l'on obtient une solution d'acide hypophosphoreux que l'on évapore dans le vide à consistance de sirop.

Ce liquide a pour composition $PhO, 3\,HO$; on ne parvient pas *à lui enlever* de l'eau sans le détruire. Il est très-oxydable

ainsi il réduit le nitrate d'argent et beaucoup d'oxydes métalliques à l'état métallique; il ramène l'acide sulfurique et l'acide sulfureux à l'état de soufre. M. Wurtz a montré que lorsqu'on le traite à une douce chaleur par le sulfate de cuivre, il se forme de l'hydrure de ce métal, substance extrêmement instable.

En présence des bases, un seul des trois équivalents d'hydrogène qu'il renferme est remplacé par le métal, de sorte que les hypophosphites ont pour formule

$$Ph\,H^2\,K\,O^4 \text{ ou } Ph\,H^2\,O^3, KO,$$

et l'acide hypophosphoreux

$$Ph\,H^3\,O^4 \text{ ou } Ph\,H^2\,O^3, HO.$$

ACIDE PHOSPHOREUX.

Cet acide se forme, mêlé à l'acide phosphorique, lorsque du phosphore est abandonné à l'air humide, et même on a cru longtemps que ce mélange était un acide défini PhO^4. On l'obtient pur en versant du chlorure de phosphore $PhCl^3$ dans de l'eau; ces deux liquides réagissent l'un sur l'autre par l'agitation, et ils donnent naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'acide phosphoreux :

$$Ph\,Cl^3 + 6\,HO = Ph\,O^3\,3\,HO + 3\,HCl.$$

On évapore la liqueur vers 50° ou 60° pour chasser l'acide chlorhydrique, et l'on continue l'évaporation dans le vide jusqu'à ce qu'il se forme une masse cristalline. Cette substance a pour formule $PhO^3\,3\,HO$; lorsqu'on la concentre davantage, elle se décompose en acide phosphorique, en phosphure d'hydrogène, et en hydrogène.

Ce corps est remarquable, comme le précédent, par sa grande avidité pour l'oxygène : il réduit diverses solutions métalliques, mais il ne réagit pas sur le sulfate de cuivre.

Cet hydrate sous l'influence d'une base perd un ou deux équivalents d'hydrogène, qui sont remplacés par un ou par deux équivalents de métal; il est donc bibasique. Le troisième équivalent d'hydrogène n'est pas remplaçable par un métal: par conséquent la formule de cet acide est :

$$Ph\,H^3O^6 = Ph\,HO^4, 2\,HO,$$

et celle des phosphites est,

$$PhHK^2O^6 = PhHO^4, 2\,MO,$$
$$\text{ou } PhHHKO^6 = PhHO^4, MO\,HO.$$

ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE.

SYNONYME : Anhydride phosphorique.

90. Ce corps se prépare à l'état anhydre en enflammant du phosphore dans de l'air sec. On peut faire l'expérience, soit d'une manière intermittente, en mettant le feu à des fragments de phosphore placés dans une petite coupelle en terre reposant sur une assiette recouverte d'une cloche, soit d'une façon continue, en faisant arriver dans un ballon tubulé un courant d'air sec sur du phosphore que l'on renouvelle au fur et à mesure du besoin.

Ce corps se présente sous forme de flocons neigeux que la moindre trace d'humidité pelotonne, puis liquéfie. Cette avidité pour l'eau est tellement considérable que le contact de ces corps détermine le bruissement du fer rouge plongé dans l'eau; il se forme dans cette action trois hydrates définis. Ce corps ne possède les caractères des acides que lorsqu'il a fixé les éléments de l'eau. La chaleur ne le détruit pas.

HYDRATES D'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Lorsque l'on abandonne à l'air humide l'anhydride phosphorique, il se liquéfie en fournissant une liqueur acide qui coagule le blanc d'œuf : cet effet est dû au composé,

$PhO^5\,HO = PhO^6\,H$, appelé l'acide métaphosphorique.

Cet acide fixe peu à peu lui-même de l'eau et donne les hydrates,

$PhO^5\,2\,HO = PhO^7\,H^2$, nommé l'acide pyrophosphorique,
puis $PhO^5\,3\,HO = PhO^8\,H^3$, appelé l'acide phosphorique ordinaire.

Ni l'un ni l'autre de ces deux hydrates ne coagule le blanc d'œuf; ce dernier même redissout le blanc d'œuf coagulé.

Ces hydrates sont aussi distincts les uns des autres que possible, car ils ne saturent pas la même quantité de base, et par conséquent ils forment des sels différents avec une base donnée.

Le premier,

$PhO^5\,HO$ ou PhO^6H,

fournit avec la soude, et les autres bases, un seul sel :

$PhO^5\,NaO$ ou PhO^6Na (1).

(1) On n'a pas tenu compte de l'eau de cristallisation contenue dans les *phosphates*.

Ce sel et les autres sels solubles de l'acide métaphosphorique ont pour caractère essentiel de précipiter en blanc par les sels d'argent. Ce sel a pour formule AgO, PhO^5 ou $AgPhO^6$. Cet acide libre précipite en blanc le chlorure de barium.

Le second, hydraté,

$$PhO^5\ 2HO \text{ ou } PhO^7H^2,$$

donne avec la soude et les autres bases, deux sels :

$$2(NaO), PhO^5 \text{ ou } PhO^7Na^2,$$
$$\text{et } NaO\ HO, PhO^5 \text{ ou } PhO^7HNa.$$

Ces sels et les autres sels solubles de l'acide pyrophosphorique ont pour caractère essentiel de précipiter en blanc les sels d'argent comme les sels de la classe précédente, mais ce sel a pour formule $2(AgO)\ PhO^5$ ou PhO^7Ag^2. De plus, l'acide pyrophosphorique libre ne coagule pas le blanc d'œuf comme l'acide métaphosphorique, et il ne précipite pas le chlorure de barium.

Le troisième hydraté,

$$PhO^5\ 3HO \text{ ou } PhO^8H^3,$$

fournit avec la soude, et les autres bases, trois sels :

$$3(NaO), PhO^5 \text{ ou } PhO^8Na^3,$$
$$2(NaO)\ HO, PhO^5 \text{ ou } PhO^8HNa^2,$$
$$NaO\ 2(HO), PhO^5 \text{ ou } PhO^8H^2Na.$$

Ces sels et les autres sels solubles de l'acide phosphorique ordinaire ont pour caractère essentiel de précipiter en jaune les sels d'argent. Ce composé a pour formule :

$$3AgO, PhO^5 \text{ ou } PhO^8Ag^3.$$

Pour préparer l'acide métaphosphorique, on calcine au rouge dans un creuset de platine un des deux autres hydrates, ou un phosphate d'ammoniaque. Quelle que soit la température, on n'obtient pas le composé PhO^5, mais un verre parfaitement transparent, très-avide d'eau, qui est le corps $PhO^6\ HO$.

Pour obtenir l'acide pyrophosphorique, on chauffe pendant plusieurs heures de 210 à 215 degrés l'acide phosphorique ordinaire.

Ce troisième, le seul stable en présence de l'eau, pourrait s'obtenir à la rigueur en abandonnant les hydrates précédents en présence de l'eau. Mais on le prépare en faisant bouillir dans une cornue du phosphore avec de l'acide nitrique étendu de deux fois son volume d'eau. *Il se dégage* des vapeurs rutilantes, de *l'eau et de l'acide azotique qui se condensent* dans le récipient.

Si tout le phosphore n'a pas disparu quand la presque totalité de la liqueur a distillé, on rajoute dans la cornue (*on cohobe*) l'eau acide qui a passé après l'avoir additionnée d'un peu d'acide nitrique. On ne met pas de bouchon entre la cornue et le récipient. L'acide phosphorique reste dans la cornue. On décante la liqueur dans une capsule en platine et on l'évapore pour chasser l'excès d'acide et d'eau. On obtient un résidu sirupeux; ce sirop, étendu d'eau de façon que la dissolution marque 1,45, constitue l'acide médicinal. Ce liquide, abandonné sous une cloche avec de l'acide sulfurique concentré, se prend en cristaux prismatiques qui constituent le composé $PhO^5\,3\,HO$; ils attirent l'humidité et donnent une solution très-acide.

Emplois médicaux. — Nous avons donné la préparation et la composition de l'acide phosphorique médicinal. Cet acide est quelquefois employé, à l'intérieur et à l'extérieur, pour la guérison des tumeurs des os chez les rachitiques et en général dans les maladies des os. On l'emploie à l'état de sirop, de limonade et de pommade.

COMBINAISONS DU CHLORE, DU BROME, DE L'IODE AVEC LE PHOSPHORE.

91. Lorsque l'on introduit dans une cornue munie d'un récipient (*fig.* 79), tous deux bien secs, des bâtons de phosphore lé-

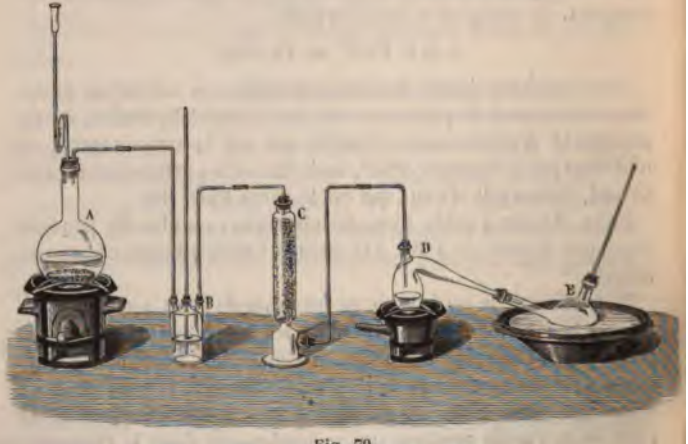


Fig. 79.

gèrement comprimés dans du papier buvard, et que l'on dirige dans la cornue un courant de chlore sec, le phosphore fond et prend feu. Il se dégage un liquide volatil, qui se condense dans le récipient, souillé par un peu de phosphore rouge.

Ce liquide redistillé est le trichlorure de phosphore $PhCl^3$, corps très-limpide, d'une densité égale à 4,74, bouillant à 78°. L'eau le décompose comme l'indique l'égalité :

$$Ph\,Cl^3 + 6\,HO = Ph\,O^3\,3\,HO + 3\,H\,Cl.$$

Lorsque l'on fait arriver un courant de chlore dans ce liquide par un tube très-large, il se forme une masse cristallisée jaune clair qui constitue le pentachlorure de phosphore. Ce corps chauffé se sublime sans éprouver de fusion ; il bout à 148°.

M. Cahours a proposé d'écrire sa formule [$Ph\,Cl^3$, Cl^2], c'est-à-dire de le considérer comme une combinaison de chlore et de protochlorure de phosphore, en vertu des raisons suivantes.

1° Ce corps soumis à l'action d'une petite quantité d'eau, ou bien exposé à un courant d'acide sulfhydrique, perd deux équivalents de chlore seulement, et donne les corps

$Ph\,Cl^3\,O^2$, appelé le chloroxyde de phosphore,
$Ph\,Cl^3\,S^2$, » » chlorosulfure de phosphore;

2° La formule $Ph\,Cl^5$ représente non pas 4 volumes mais 8 volumes de vapeur, ce qui doit être nécessairement,

si $Ph\,Cl^5 = Ph\,Cl^3 + Cl^2$
car $Ph\,Cl^3 = 4$ vol.
$Cl^2 = 4$ vol.
$Ph\,Cl^5 = 8$ vol.

Le perchlorure de phosphore jeté dans de l'eau en excès disparaît avec un bruissement et fournit de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique ordinaire :

$$Ph\,Cl^5 + 8\,HO = Ph\,O^5\,3HO + 5\,HCl.$$

Le brome et l'iode s'unissent au phosphore avec une violence extrême, qui amène une explosion ; aussi convient-il, ou d'opérer avec des dissolutions de phosphore dans le sulfure de carbone, ou bien avec du phosphore rouge. Les composés obtenus correspondent par leurs formules et par leurs propriétés avec les combinaisons chlorées dont nous venons de faire une rapide histoire.

ARSENIC.

Déjà connu au huitième siècle.

As = 75. Cet équivalent représente 1 volume.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 10,38.
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, ou poids de 2 atomes, 150 (1).
Solide, se volatilisant vers le rouge sombre avant de se fondre.

État naturel, préparation, propriétés. — L'arsenic se rencontre dans la nature, soit à l'état natif, soit à l'état de sulfure et surtout d'arséniures métalliques. Comme il est difficile de le séparer entièrement des métaux utiles, et qu'il les rend aigres et cassants, on lui a donné le nom de poison des métaux.

On le retire surtout d'un arséniosulfure de fer appelé le *mispickel*, Fe As, Fe S^2. Ce minéral est calciné avec des fragments de tôle dans des tubes en terre dont la bouche pénètre dans d'autres tubes laissés dans l'air. L'arsenic se condense dans ces derniers tubes, mais il entraîne de la terre dont on le débarrasse, dans les laboratoires, par une sublimation dans une cornue en grès.

Il forme une matière grise d'acier, pulvérisable, cristallisée en rhomboèdres.

Il se ternit à l'air : on le conservera brillant par l'immersion dans l'eau bouillie, et on lui rendra son éclat en le lavant avec de l'eau chlorée.

Jeté sur des charbons, il brûle avec une flamme livide en donnant un sublimé blanc qui est l'acide arsénieux As O^3 ; mais il se produit en même temps un corps aériforme, répandant une odeur d'ail, non isolé encore, que l'on suppose être soit un sous-oxyde, soit un hydrure de l'arsenic.

Traité par l'acide nitrique ou un autre oxydant énergique, il fournit l'acide arsénique As O^5.

La poudre d'arsenic jetée dans le chlore s'enflamme et fournit un liquide bouillant à 132°, qui, se décomposant par l'eau en

$$AsO^3 + 3HCl,$$

est considéré comme le chlorure As Cl^3.

(1) La molécule d'arsenic, c'est-à-dire la quantité de ce corps représentant deux volumes de vapeur, présente la même exception que le phosphore ; elle renferme non pas 2 atomes mais 4 atomes d'arsenic, ce qui revient à dire que *l'atome* d'arsenic n'occupe qu'un demi-volume. Cet atome pèse 75.

Le composé $AsCl^5$, correspondant au chlorure $PhCl^5$, n'a pas encore été isolé.

COMBINAISONS HYDROGÉNÉES DE L'ARSENIC.

92. Il en existe deux : l'une, mal définie, est un arséniure solide, qui paraît se produire quand l'autre hydrure AsH^3 est abandonné à lui-même à la lumière, ou lorsque l'on décompose l'eau avec un barreau d'arsenic pour électrode négative.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ.

Le composé AsH^3 est un gaz dont les caractères rappellent ceux du phosphure PhH^3. Il s'obtient toutes les fois que l'on prépare l'hydrogène avec du zinc arsenical, ce qui est fréquent. On le produit en fondant ensemble trois équivalents de zinc et un d'arsenic, et en traitant cet alliage par de l'acide chlorhydrique étendu :

$$As\,Zn^3 + 3\,HCl = As\,H^3 + 3\,(Zn\,Cl).$$

C'est un gaz incolore, doué d'une odeur alliacée, liquéfiable vers — 40. C'est un poison redoutable : Gehlen en ayant respiré quelques bulles mourut peu de temps après dans d'atroces douleurs.

Deux de ses propriétés ne doivent jamais être oubliées :

1° Il est facilement décomposable par la chaleur en arsenic et en hydrogène.

2° Il est combustible : si l'air est en excès on obtient avec explosion de l'eau, et un sublimé blanc d'acide arsénieux. Il faut employer 6 volumes d'oxygène pour 4 volumes de ce gaz :

$$O^6 + As\,H^3 = As\,O^3 + 3\,HO.$$
6 vol. 4 vol.

Si l'air n'est pas en quantité suffisante, il se fait de l'eau et un dépôt brun d'arsenic ; ce dernier cas se présente lorsqu'on approche une allumette enflammée de l'ouverture d'une éprouvette remplie de ce gaz. Une flamme livide accompagne cette combustion.

Il est décomposé avec dégagement de lumière par le chlore, qui lui enlève son hydrogène. Le potassium, l'étain et divers autres métaux chassent l'*hydrogène* de ce corps.

Il *est absorbé par les sels de cuivre*, qui se changent en arsé-

niures. Il réduit les sels d'or et d'argent. Toutes ces propriétés sont analogues à celles du phosphure gazeux PhH^3.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'ARSENIC.

93. On en connaît deux :

$As O^3$ correspondant à $Ph O^3$, et nommé l'acide arsénieux,
$As O^5$ » » $Ph O^5$ » » arsénique.

Ces deux acides et leurs sels ont les caractères communs suivants.

1° Ils donnent, quand on les chauffe avec du poussier de charbon dans le fond d'un tube bouché, un anneau sublimé, brun, miroitant, d'arsenic.

2° Ils fournissent l'hydrogène arsénié, lorsqu'on les introduit dans un appareil dégageant de l'hydrogène.

ACIDE ARSÉNIEUX.

SYNONYMIE : arsenic blanc, mort aux rats.

$As O^3 = 99$.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 13,60.
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, 198 (1).
Poids moléculaire 198, formule As^2O^3.
Solide, blanc, volatil.

État naturel et préparation. — On rencontre quelquefois ce corps en petits cristaux dans certains minerais de nickel et de cobalt. Le plus souvent, les minerais de ces métaux sont des sulfoarséniures, et on obtient l'acide arsénieux comme un résidu fort embarrassant de ces minerais et de certains minerais de cuivre. On grille ces matières dans des tours à réverbère; il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide arsénieux que l'on oblige à traverser des chambres situées entre le four et la cheminée. L'acide sulfureux s'échappe par cette dernière, tandis que l'acide arsénieux se condense dans le parcours.

D'autres fois on grille le mispickel $Fe\,As, Fe\,S^2$.

(1) L'anomalie que nous avons signalée à propos du phosphore et de l'arsenic se retrouve dans l'acide arsénieux. La molécule de ce corps, c'est-à-dire la quantité qui représente deux volumes de vapeur, renferme $As^4 O^6$ au lieu d'$As^2 O^3$; ce qui revient à dire que ce corps occupe à l'état de vapeur un volume moitié de celui qu'exige la théorie atomique. La formule $As^2 O^3$ représente un volume.

On obtient ainsi de l'acide arsénieux qu'on sublime de nouveau à une température élevée; cette opération fournit de beaux blocs, semblables au verre, qu'on appelle l'*acide arsénieux vitreux*.

Ce verre, abandonné à l'air, s'opacifie lentement de la périphérie au centre, et se change en masses blanches si semblables à la porcelaine, qu'on appelle cette variété l'acide *porcelané* ou *porcelanique*. Cette action s'accélère par la pulvérisation.

L'acide opaque est formé par une foule de petits cristaux enchevêtrés. On obtient des cristaux nets d'acide arsénieux soit en le faisant cristalliser par voie humide, soit en le sublimant lentement; d'après M. Debray il se présente en octaèdres du premier système lorsqu'il est sublimé dans des tubes scellés au-dessous de 250°; au-dessus de ce point il forme des prismes rhomboïdaux droits. C'est donc un corps dimorphe.

Sous la pression ordinaire il se volatilise avant de se fondre.

L'acide vitreux est plus dense que l'autre :

Densité de l'acide vitreux (M. Guibourt), 3,738
» » » porcelanique » » 3,695

Le premier se dissout mieux et plus rapidement que le second;

1 litre d'eau froide dissout 40 gr. du premier,
» » » » » 14 gr. du second.

Ces deux variétés paraissent différer l'une de l'autre, comme les variétés de soufre et de phosphore, par de la chaleur latente. En effet, l'acide vitreux solide, et surtout dissous, perd peu à peu de la chaleur en donnant l'acide opaque. Cette chaleur est manifestée dans la circonstance suivante : faites une solution bouillante d'acide vitreux dans l'acide chlorhydrique, laissez-la refroidir dans l'obscurité. Il se déposera de l'acide arsénieux cristallisé; chaque cristal au moment de sa formation produira un phénomène lumineux, qui prouve un dégagement calorifique intense.

Inversement, faites bouillir de l'acide arsénieux opaque avec de l'eau, il s'en dissoudra une quantité beaucoup plus forte que ne le comporte sa propre solubilité, et qui correspond à la solubilité de l'acide vitreux. Donc celui-ci se forme par l'action de la chaleur sur l'acide porcelanique.

Pour reconnaître l'acide arsénieux on le sature par de l'ammoniaque ou par une autre base, et on verse dans la liqueur un sel de cuivre ou un sel d'argent. Avec le premier on a un précipité vert, appelé le vert de Scheele; avec le second un précipité blanc

jaunâtre; ces précipités sont solubles dans les acides. De plus, l'acide arsénieux libre prend une coloration jaune quand on y verse de l'hydrogène sulfuré, et la liqueur donne lieu à un précipité jaune d'orpiment, AsS^3, quand on ajoute de l'acide chlorhydrique.

L'acide arsénieux est un acide faible. Comme il donne avec les bases deux séries de sels :

$$2\,MO,\ AsO^3,$$
$$MO\,HO,\ AsO^3,$$

c'est un acide bibasique.

Il est employé pour la fabrication du vert de Scheele, des arsénites.

Emplois médicaux. — L'acide arsénieux est un agent très-toxique; aussi ne doit-on ne le prescrire qu'avec une extrême circonspection et ne le livrer que sur une demande signée d'un médecin connu.

A l'extérieur, on l'emploie pour le traitement d'ulcères de mauvaise nature, de plaies cancéreuses, et de certaines maladies de la peau.

A l'intérieur, il est administré contre les fièvres rebelles et dans le traitement des scrofuleux et des vénériens lorsque les os ou les glandes sont attaqués.

A très-petite dose, il exerce une action heureuse sur l'économie. Les habitants des contrées montagneuses de la Styrie en prennent pour se donner de l'embonpoint, de la fraîcheur, et spécialement lorsqu'ils ont de longues ascensions à faire. Ce composé tempère l'activité de la respiration, et par suite il s'oppose à l'essoufflement; c'est pourquoi on l'administre avec quelque succès dans le traitement de l'asthme. Dans nos pays, on en donne quelquefois aux chevaux que l'on veut vendre. Leur bouche se borde d'écume, leur robe devient soyeuse, et l'animal prend une vigueur momentanée; mais c'est une pratique dangereuse, car l'animal soustrait à ce traitement dépérit bientôt après.

Les préparations d'acide arsénieux les plus connues sont :

La poudre arsenicale du frère Cosme, les pilules asiatiques, les cigarettes arsenicales, la pommade cathérétique, la poudre de Tessier, la liqueur de Fowler, qui est une solution d'arsénite de potasse. Pour la préparer, on fait bouillir dans un ballon :

Acide arsénieux, 5 gr.,
Carbonate de potasse, 5 gr.,
Eau distillée, 500 gr.,

jusqu'à dissolution de l'acide arsénieux. On laisse refroidir, on aromatise, et on étend d'eau de façon à avoir 500 gr. de liqueur. En conséquence, elle renferme le centième de son poids d'acide arsénieux.

Cet acide sert également à faire un savon (savon de Becœur) pour la conservation des dépouilles d'animaux, et une pâte pour la destruction des animaux nuisibles.

Le nouveau Codex indique, outre les pilules asiatiques, des granules d'acide arsénieux.

ACIDE ARSÉNIQUE.

$$As O^5 = 115.$$

94. Préparation. — Cet acide existe, comme l'acide phosphorique, à l'état anhydre et à l'état hydraté. Seulement la calcination des hydrates en chasse la totalité de l'eau, et même décompose l'acide arsénique en acide arsénieux et en oxygène.

Pour préparer l'acide arsénique, on fait bouillir l'acide arsénieux avec de l'acide nitrique de 1,35 de densité, en opérant comme pour l'acide phosphorique.

La liqueur sirupeuse, abandonnée à elle-même, dépose des cristaux déliquescents dont la formule, $As O^5 4 HO$, doit s'écrire $As O^5 3 HO + Aq$, parce que, chauffé vers 110°, il ne perd qu'un seul équivalent d'eau, et que les trois autres, ne disparaissant qu'à une température fort élevée, doivent être considérés comme de l'eau de *constitution*.

Le composé

$$As O^5 3 HO \text{ ou } As O^8 H^3,$$

chauffé vers 160°, fournit l'acide pyrophosphorique :

$$As O^5 2 HO \text{ ou } As O^7 H^2,$$

formé de prismes déliquescents.

Si l'on chauffe le premier composé vers 205°, on obtient des cristaux nacrés qui constituent l'acide métarsénique :

$$As O^5 HO \text{ ou } As O^6 H.$$

Donc il y a parfaite analogie entre cet acide et l'acide phosphorique.

On reconnaît l'acide arsénique aux caractères suivants, qui le distinguent de l'acide arsénieux. Il ne se colore au contact de la solution d'hydrogène sulfuré qu'autant que l'on fait bouillir

la liqueur avec de l'acide sulfureux, lequel a pour but de ramener l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux.

L'acide arsénique, saturé par l'ammoniaque ou par une autre base, fournit avec les sels de cuivre un précipité blanc bleuâtre et avec les sels d'argent un précipité rouge brique.

EMPOISONNEMENTS PAR LES COMPOSÉS ARSENICAUX.

Il y a vingt à trente ans l'arsenic était l'agent qui servait à commettre la majeure partie des empoisonnements; depuis cinq à six ans on n'en constate plus que 3 à 5 chaque année. Il faut attribuer cette diminution à diverses causes, et notamment à la perfection des méthodes qui servent à reconnaître ce poison.

Parmi les composés arsenicaux, l'acide arsénieux était presque toujours employé, parce qu'on le trouve dans le commerce où il sert à diverses industries, parce qu'il est à peine sapide, et qu'il possède la blancheur et l'aspect de la farine.

95. **Poisons hyposthénisants.** — L'acide arsénieux est un poison pour tous les animaux et même pour les végétaux (M. Chatin).

Il était classé parmi les poisons irritants; M. Tardieu le range parmi les poisons hyposténisants. Ces agents peuvent produire, il est vrai, une irritation locale, mais c'est là un effet particulier et non pas un caractère essentiel. La saveur âcre, la constriction à la gorge, les nausées, les vomissements, les évacuations alvines ne se déclarent jamais avec cette violence qui est l'indice des poisons irritants. Ce qui les distingue essentiellement, c'est un abattement profond, une oppression extrême, une respiration difficile, un refroidissement général, une sueur visqueuse, la suppression de l'urine, la cyanôse de la peau, des convulsions qui aboutissent à la paralysie, et enfin à une syncope qui amène la mort en plusieurs jours, quelquefois en quelques heures. Le plus souvent l'intelligence se conserve intacte. Les matières vomies, au lieu d'être porracées et bilieuses, sont muqueuses, jaunâtres, quelquefois sanguinolentes.

Les lésions sont beaucoup moins graves que dans le cas des poisons irritants : ainsi l'on n'a jamais observé la perforation de l'estomac. On remarque des escharres dures, grises, des ecchymoses sur les parois de cet organe, et des points blancs sur la surface intérieure du canal intestinal.

Les poisons de cet ordre pénètrent avec beaucoup plus de rapidité que les corrosifs dans toutes les parties du corps, parce qu'ils n'ont pas sur les tissus une action énergique qui les arrête au point où ils sont placés : aussi les retrouve-t-on dans les divers organes et dans la plupart des excrétions.

L'acide arsénieux est le type de ces poisons. Les membranes muqueuses, le derme, la peau même en permettent l'absorption. 10 à 30 centigrammes ont amené la mort en vingt-quatre heures.

Les symptômes et les lésions que nous venons d'indiquer lui sont applicables. Dans quelques cas l'action est violente et amène la mort en quelques heures. Le plus souvent elle arrive après deux, six à dix jours d'atroces souffrances.

Soins à donner. — Lorsque l'on est appelé à donner des soins à une personne empoisonnée, la première chose à faire est de provoquer des vomissements pour expulser le poison qui est encore dans l'estomac. En même temps il faut s'efforcer de ramener la chaleur, et aussitôt après on doit administrer un antidote, le peroxyde de fer récemment préparé (M. Bunsen) ou mieux la magnésie faiblement calcinée (M. Bussy). L'un et l'autre forment des arsénites insolubles qui empêchent l'absorption du poison.

M. Bouchardat a recommandé le protosulfure de fer; on a préconisé les sulfures alcalins, les eaux sulfureuses, mais ces contrepoisons n'ont pas la valeur des précédents.

Recherche de l'arsenic. — L'expert doit faire porter ses recherches sur les restes d'aliments, sur les produits vomis et sur les autres déjections, enfin sur les organes après l'autopsie. Il agira de préférence sur l'estomac, sur les intestins et sur le foie.

Supposons le cas le plus simple : une poudre blanche trouvée dans le fond des vases contenant les aliments, ou un liquide qui, évaporé à sec, a donné un dépôt blanc.

Une faible quantité jetée sur un charbon incandescent produira une fumée blanche et dégagera une odeur alliacée. Une autre portion, chauffée dans le fond d'un tube avec 2 ou 3 fois son poids de poussier de charbon contenant un peu de carbonate de soude, donne naissance à un anneau miroitant d'arsenic qui se dépose à quelques centimètres du point chauffé, et qui se déplace lorsqu'on chauffe cet anneau. Il faut bien dessécher le tube, et il convient d'empêcher l'accès de l'air en fermant par un petit tampon de coton ce tube, qui doit avoir environ 15 centimètres de longueur. On peut aussi broyer un

ou deux grains de cette substance blanche avec du cyanure de potassium bien sec ou mieux fondu, et chauffer dans le tube. L'emploi du cyanure est préférable parce qu'il réussit avec tous les composés de l'arsenic.

Ceci constaté, on coupera le tube avec une lime triangulaire au-dessus du charbon et on chauffera l'anneau. Il se changera en acide arsénieux, et il se sublimera sous forme d'un enduit cristallin blanc. On dissoudra ce dépôt dans l'eau et on essayera les caractères de l'acide arsénieux.

L'anneau miroitant possède aussi la propriété de se dissoudre rapidement dans une solution d'hypochlorite alcalin. Enfin, il se dissout dans l'acide nitrique, et la liqueur présente les caractères de l'acide arsénique.

Quelques centigrammes suffiront à faire ces essais.

96. **Élimination des matières organiques.** — L'examen des autres matières se fera de la même façon; mais, comme les substances organiques masquent les réactions de l'arsenic, il faut commencer par détruire ces matières. Toutefois on aura préalablement étalé ces matières dans un vase plat, et examiné leur contenu avec une grande attention, à l'œil nu ou à la loupe, car souvent on y a découvert par ce moyen les petits blancs d'acide arsénieux, ou la poudre verte d'arsénite de cuivre.

Souvent l'expert n'a pas d'indication sur la nature du poison, et par conséquent la méthode d'élimination des matières organiques doit être aussi générale que possible, c'est-à-dire elle doit permettre de retrouver une matière toxique minérale quelconque au milieu des substances animales. Aussi, ce que nous allons dire ne s'applique pas spécialement à l'arsenic, mais aux divers poisons minéraux.

La carbonisation, — procédé généralement employé pour l'arsenic, — se pratique par l'action de l'acide sulfurique; et les moyens les plus commodes sont ceux de MM. Flandin et Danger, d'une part, et de MM. Schneider et Fyfe, d'autre part.

La combustion de la matière organique s'opère, 1° par le chlore (M. Jacquelain), 2° par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse (M. Duflos), 3° par l'eau régale (MM. Malaguti et Sarzeaud), 4° par l'acide azotique et l'azotate de potasse (M. Wöhler).

Procédé Flandin et Danger. — On divise les matières suspectes *en menus fragments*, et on les arrose dans une capsule de porcelaine *bien propre* avec le tiers de leur poids d'acide sulfurique *pur*. On chauffe sur un feu doux en agitant continuel-

ment avec une tige en verre : la masse, qui est d'abord à l'état d'une bouillie brune, s'épaissit et devient noire. Bientôt il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique; on chauffe tant que ces vapeurs se dégagent, mais il faut éviter de porter au rouge le fond de la capsule.

La masse noire, sèche et friable, qui résulte de cette action est abandonnée au refroidissement, puis pulvérisée dans un mortier de porcelaine. La poudre obtenue est additionnée d'une petite quantité d'acide nitrique pur (le 15e ou le 20e du poids du charbon), et le mélange est chauffé à feu très-doux pour chasser l'excès d'acide nitrique ajouté. L'addition de ce corps a pour effet d'oxyder l'arsenic ou le métal qui aurait été réduit dans le traitement des matières par l'acide sulfurique.

Lorsque le charbon est tout à fait sec on laisse refroidir, on épuise le résidu par l'eau bouillante et on filtre. La liqueur doit être tout à fait incolore: c'est sur elle qu'on opère la recherche du poison minéral par les moyens indiqués plus haut, ou par l'emploi de l'appareil de Marsh (99).

Ce procédé, très-employé en France, n'est pas à l'abri de reproche; en effet, lorsque les matières organiques sur lesquelles on opère contiennent du sel marin, il peut se former, par l'action de ce sel sur le composé arsenical en présence de l'acide sulfurique, du chlorure d'arsenic, qui est volatil. Or les tissus, les liquides animaux, les aliments contiennent du sel. On a proposé, pour éviter cet inconvénient, d'opérer la carbonisation dans une cornue tubulée, en verre, munie d'une allonge et d'un récipient, et MM. Tardieu et Roussin annoncent avoir tiré un très-bon parti de cette modification. On verse les matières dans la cornue, on y ajoute le quart de leur poids d'acide sulfurique, en s'arrangeant de façon que la cornue ne soit pleine qu'au tiers, et on chauffe au bain de sable jusqu'à ce que la masse soit changée en un charbon sec et friable.

Ce charbon est retiré de la cornue, pulvérisé, et traité par un quinzième ou un vingtième d'acide azotique. On maintient ce mélange au bain-marie pendant une heure environ; on ajoute de l'eau distillée chaude, et on filtre. On lave ce filtre tant que l'eau coule acide, puis on évapore cette liqueur au bain de sable jusqu'à ce que toute odeur nitreuse ait disparu; la température ne doit pas dépasser 250°. On étend d'eau la liqueur et on filtre dans le cas où il se serait formé un dépôt de sulfate de chaux.

L'expérience nous a montré que cette modification à la mé-

thode de Flandin et Danger en rend l'exécution très-diffi
matières s'attachent au fond de la cornue, le mélange
avec persistance, la réaction est longue, irrégulière par
ne peut pas agiter le mélange, et, malgré l'autorité d
savants qui recommandent cette manière d'opérer, n
serions la conseiller à des experts qui n'auraient pas
grande habitude de ces sortes d'expériences.

Procédé de MM. Schneider et Fyfe. — L'arsenic est
l'état de chlorure d'arsenic en traitant les matières susp
un mélange de chlorure de sodium et d'acide sulfurique
cédé est très-employé en Angleterre et en Allemagne

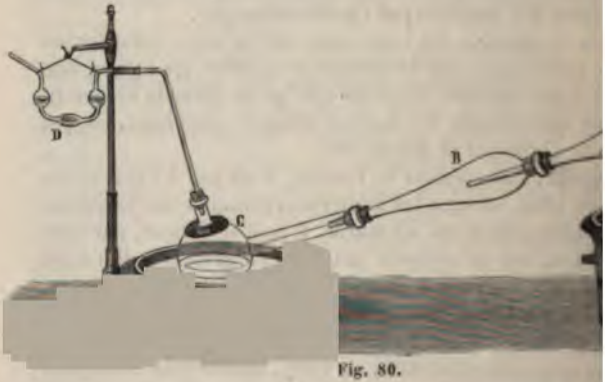


Fig. 80.

A, cornue tubulée dans laquelle on peut verser, à l'
tube en S ou d'un tube à entonnoir, de l'acide sulfur
petites portions. Elle est chauffée au bain de sable.

B, allonge,

C, récipient bien refroidi,

D, tube à 3 boules contenant de l'eau distillée.

Les matières liquides desséchées au bain-marie, ou
ments d'organe sont placés dans la cornue avec le
leur poids de sel fondu. On chauffe peu à peu, et o
lentement un peu moins d'un équivalent d'acide sulfu
égard à un équivalent de sel, car il faut éviter la for
l'acide sulfureux.

L'action étant conduite avec lenteur, tout l'arse
dans le récipient; s'il en échappait un peu, on le trouv
le tube à boules. Si ce liquide est limpide, on peut s

directement pour la recherche de l'arsenic. Dans le cas contraire on le transforme en sulfure d'arsenic, méthode excellente qui doit suivre la destruction des matières organiques par les procédés dont il nous reste à parler.

MM. Tardieu et Roussin, à qui nous empruntons beaucoup dans ces questions toxicologiques, ont conclu de divers essais que le procédé de MM. Schneider et Fyfe est moins sensible que celui de MM. Flandin et Danger.

97. **Transformation d'un liquide renfermant du chlorure d'arsenic et de l'acide arsénique en sulfure d'arsenic.** — On réunit le liquide du tube à boules à celui du récipient, on les étend de leur volume d'eau dans un ballon, on y ajoute de l'acide sulfureux dissous pour transformer l'acide arsénique en acide arsénieux, et on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré en maintenant la liqueur vers 40° à 50°, afin que la transformation soit complète. Lorsque la liqueur exhale une forte odeur d'acide sulfhydrique, on la laisse refroidir complétement dans le courant gazeux, on bouche le vase, et on l'abandonne pendant un jour.

Le sulfure précipité est recueilli sur un petit filtre, lavé plusieurs fois avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré puis [illegible] fois ou deux à l'eau. Il est mis alors en macération, dans [illegible]allon, avec de l'eau contenant son volume d'ammoniaque [illegible]dant une demi-heure environ, ce qui se fait facilement en fermant le col du ballon avec un bouchon.

On recommence un traitement semblable à l'ammoniaque, on réunit ces liquides qui contiennent tout le sulfure d'arsenic à l'état de sulfure double, et on les évapore à sec au bain-marie dans une capsule de porcelaine. Il reste du sulfure d'arsenic qui peut être mêlé à de la substance organique. On le traite dans le même vase par de l'acide azotique fumant qui forme de l'acide arsénique; on évapore à sec, on imbibe le résidu avec de l'acide sulfurique concentré, et on chauffe lentement au bain de sable jusqu'à ce qu'il commence à se former des fumées blanches d'acide sulfurique. La masse refroidie est épuisée par l'eau bouillante. Elle renferme de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique que l'on soumet à l'appareil de Marsh (99).

Il est nécessaire de mettre un excès d'acide sulfurique et de maintenir l'action de la chaleur assez longtemps, afin que tous les composés organiques soient carbonisés.

On peut amener aussi l'arsenic à l'état métallique. A cet effet, on mélange le sulfure avec du cyanure de potassium et

un peu de carbonate de soude sec; on place ce mélange dans le fond d'un petit tube bouché, et on le chauffe. L'arsenic se sublime et forme un anneau miroitant dans les parties supérieures du tube.

98. **Autres méthodes de destruction des corps organiques.** — Avant de décrire l'appareil de Marsh, jetons un coup d'œil rapide sur les autres moyens employés pour détruire les matières organiques. S'ils sont rarement employés pour la recherche spéciale de l'arsenic, ils peuvent servir pour d'autres poisons minéraux, et il ne faut pas oublier que souvent l'expert n'a que des indications vagues ou même qu'il n'en a pas sur l'agent toxique qui a servi au crime.

Procédés par le chlore. — M. Jacquelain fait passer un courant de chlore dans les matières suspectes divisées, et délayées dans de l'eau jusqu'à ce que la masse soit devenue blanche. Après vingt-quatre heures de repos, si la liqueur exhale l'odeur du chlore, on la jette sur un linge, on lave deux ou trois fois ce qui reste sur le linge, on l'exprime et on soumet les liqueurs au courant d'hydrogène sulfuré (97).

Au lieu de préparer le chlore par la méthode ordinaire, on peut faire arriver de l'acide chlorhydrique dans un flacon renfermant une bouillie de chlorure de chaux et faire passer le gaz dans le vase où sont les matières suspectes. Par ce moyen le dégagement gazeux s'opère à froid.

MM. Malaguti et Sarzeaud sont arrivés à détruire complétement les matières enterrées depuis longtemps, et changées en gras de cadavre, en les soumettant à l'action de l'eau régale. L'opération se fait dans une cornue munie d'une allonge et d'un récipient. On chauffe; le chlorure d'arsenic distille et se décompose par l'eau qui passe en même temps. On traite cette liqueur par l'hydrogène sulfuré pour former le sulfure d'arsenic.

Procédé par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. — Ce procédé, dû à Duflos, est à tort rarement employé dans notre pays, parce qu'il est sûr et applicable à la plupart des poisons métalliques. Or, puisque l'expert n'a le plus souvent aucune notion sur la nature spéciale du poison, il a le plus grand intérêt à faire usage, pour la destruction des matières animales, de la méthode la plus générale possible.

Les substances sont placées dans une capsule de porcelaine avec leur poids environ d'acide chlorhydrique concentré. On porte ce vase sur un bain-marie et on y ajoute du chlorate de potasse par petites quantités : il se dégage des vapeurs jaunes dues

à un mélange de divers composés gazeux du chlore et d'oxygène. On doit ajouter le chlorate par très-petites portions (un demi-gramme environ), parce que ces composés chlorés sont détonants. La masse épaisse et brune se liquéfie et blanchit; il ne reste bientôt plus en suspension que des débris de tissus et des corps gras décolorés. A ce moment, on arrête l'addition du chlorate, et on chauffe tant que le liquide exhale l'odeur du chlore. Ce point étant atteint, on jette le mélange sur un linge ou sur un filtre, et on lave plusieurs fois le résidu. Les eaux réunies sont dans un état convenable pour la recherche du poison.

Dans le cas spécial de l'arsenic cet agent se trouve à l'état d'acide arsénique. Il ne s'y rencontre pas de chlorure parce que ce corps est décomposable par l'eau.

Procédé par le nitre. — On réussit encore à détruire des matières animales, fortement altérées par la putréfaction, au moyen de l'acide azotique et de l'azotate de potasse. Les substances sont chauffées au bain de sable dans une capsule de porcelaine avec de l'acide azotique fumant jusqu'à ce que la masse soit réduite en une bouillie jaune. Cette bouillie refroidie est saturée par une solution de carbonate de potasse pur, puis additionnée d'un poids de nitre en poudre à peu près égal à celui de la matière organique. Le tout est évaporé à sec et introduit dans un grand creuset en terre préalablement chauffé au rouge obscur. La masse obtenue doit être blanche : elle renferme de l'arséniate alcalin disséminé dans un grand excès de carbonate, d'azotate et d'azotite. On la dissout dans de l'eau, on l'évapore à sec avec un excès d'acide sulfurique, et on calcine vers 150° pour chasser tous les composés nitreux. On laisse refroidir, on traite le mélange salin à quatre ou cinq reprises par de l'eau froide de manière à en extraire l'arséniate, on dirige un courant d'acide sulfureux dans la liqueur, et enfin on en précipite l'acide arsénieux par un courant d'hydrogène sulfuré longtemps prolongé.

Procédé par les lames métalliques. — On place les matières dans une capsule de porcelaine avec un excès d'acide et de l'eau, puis on fait bouillir pendant une demi-heure environ. On filtre et on plonge les deux électrodes en platine d'une pile faible dans la liqueur filtrée. L'arsenic ou le métal se déposent au pôle négatif.

M. Roussin, à propos d'une expertise faite l'année dernière dans un empoisonnement par le mercure, annonce avoir obtenu d'excellents résultats par l'emploi de lames de magnésium.

Nous verrons aussi que dans le cas des poisons organiques on

sépare ceux-ci des matières animales par de l'éther, de l'alcool, des acides dilués et des bases faibles.

Procédé par la dialyse. — Enfin, on peut faire usage de la dialyse pour isoler certains agents toxiques. Nous avons décrit le dialyseur (37). Des expériences directes ont montré : que la strychnine et l'émétique traversent en presque totalité la membrane poreuse pour se rendre dans l'eau pure; que l'acide arsénieux, en présence de certains corps organiques, et le sublimé corrosif se dialysent difficilement; par conséquent, cette méthode est loin d'être générale. De plus, si l'action est trop prolongée, les matières animales (colloïdes) passent en partie à travers la membrane. Si la quantité d'eau pure est trop grande, elle presse la membrane poreuse, et arrête la diffusion; s'il y a trop peu d'eau, toutes les matières passent. Cette méthode exige donc une habitude très-grande. Elle peut rendre service surtout lorsqu'on ignore complétement la nature du poison, en permettant dans certains cas de l'isoler de la majeure partie des matières animales colloïdes.

99. **Appareil de Marsh.** — L'une quelconque des méthodes précédentes a fourni un liquide lequel, évaporé, produira une matière solide sur laquelle on fera les essais indiqués (95). Mais ce liquide lui-même doit être soumis à l'essai dans l'appareil de Marsh.

En 1836, J. Marsh observa que des traces d'un composé oxygéné de l'arsenic, placées dans un vase qui dégage de l'hydrogène, produisent un gaz qui renferme aussitôt de l'arsenic; car, si l'on fait dégager ce gaz par un tube effilé, et qu'on écrase la flamme en plaçant dans son milieu un corps froid et blanc comme une soucoupe, il se forme immédiatement sur ce corps une tache brune, brillante d'arsenic.

Fig. 81.

L'appareil de Marsh, modifié par MM. Chevalier et Orfila, se compose d'un flacon de demi-litre auquel est adapté un tube recourbé (*fig.* 81). On y place du zinc, on le remplit d'eau jusqu'à moitié, et on verse peu à peu de l'acide sulfurique par le tube à entonnoir. Pour plus de sûreté, on doit toujours avoir deux appareils semblables, l'un marchant à blanc avec les mêmes réactifs

que le second, où l'on introduira les liquides à examiner. Le tube recourbé porte une boule soufflée dans le verre, afin de condenser les vapeurs d'eau qui retombent dans le flacon.

Une commission de l'Académie a adopté une modification de cet appareil, et c'est d'elle que l'expert devra faire usage (*fig.* 82).

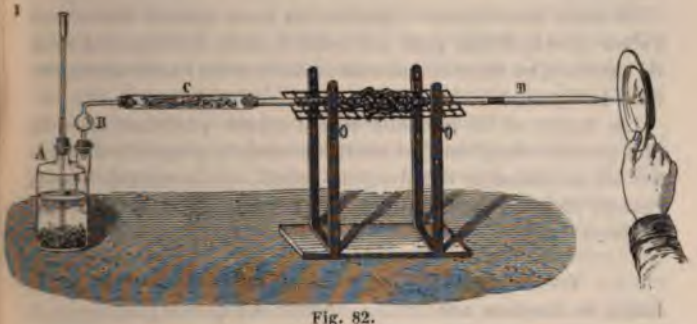


Fig. 82.

A, flacon d'un demi-litre environ qui ne devra pas être rempli au delà des deux tiers.

B, tube à boules dont l'extrémité, plongeant dans le flacon, est terminée en biseau.

C, tube contenant de l'amiante pour arrêter les gouttes liquides qui auraient été entraînées malgré la forme biselée du tube et la boule.

D, tube en verre vert, étroit, long de 40 centimètres, enveloppé vers le premier tiers, sur une longueur de 6 à 8 centimètres, par une feuille de clinquant.

E, grille, placée sous le clinquant, sur laquelle on place des charbons rouges, ou appareil à chauffage par le gaz produisant le même office.

On conduira l'action lentement de façon que le flacon ne s'échauffe pas. Au bout de huit ou dix minutes de dégagement de gaz, on chauffera le clinquant, puis on ajoutera le liquide à essayer par petites portions, car le dégagement en reçoit d'ordinaire une notable accélération.

S'il y a de l'arsenic il se formera un anneau miroitant en D par suite de la décomposition de l'hydrogène arsénié. Mais, une certaine quantité de gaz échappant à la décomposition, il convient d'enflammer le jet gazeux et d'écraser la flamme avec des soucoupes ou des capsules en porcelaine dont on promène suc-

cessivement les diverses parties dans l'intérieur de la flamme. Lorsque l'on a recueilli une quantité suffisante d'arsenic à l'état de taches, on adapte au tube D un tube de Liebig renfermant une solution d'azotate d'argent. L'azotate d'argent est décomposé à froid et donne naissance à de l'argent métallique et à de l'acide arsénieux.

On filtre pour séparer l'argent, on verse dans la liqueur de l'acide chlorhydrique pour précipiter le reste de l'argent à l'état de chlorure, on filtre de nouveau et on cherche l'acide arsénieux dans la liqueur.

Les taches et les anneaux seront ensuite examinés avec les plus grands soins, car l'antimoine possède la propriété de donner un antimoniure d'hydrogène volatil, décomposable par la chaleur et produisant des taches et des anneaux comme le fait l'arsenic.

Taches d'arsenic.	Taches d'antimoine.
Brunes ou d'un brun noir.....	Noires ou d'un noir gris.
Brillantes.....	Rarement brillantes; le centre présente souvent un reflet blanchâtre.
Anneaux d'arsenic.	**Anneaux d'antimoine.**
Bruns ou d'un brun noir	Gris ou noirs.
Brillants.....	Ils n'offrent l'aspect métallique que vers le bord le plus voisin de la partie chauffée.
Volatils; ils se déplacent quand on les chauffe faiblement dans le courant d'hydrogène.....	Très-peu volatils; ils ne se déplacent pas dans le courant d'hydrogène, mais ils fondent et se divisent en globules si l'on chauffe fortement.
L'anneau, chauffé modérément dans un courant de gaz sulfhydrique, se change en un anneau jaune de sulfure d'arsenic.....	L'anneau, chauffé dans un courant de gaz sulfhydrique, fournit un sulfure orangé ou noir.
Cet anneau jaune n'est pas attaqué lorsqu'on le soumet à un courant de gaz chlorhydrique.....	Cet anneau disparaît dans le courant de gaz chlorhydrique, et fournit du chlorure d'antimoine.
	La vapeur recueillie dans de l'eau présente les caractères des sels d'antimoine (103).

Le dernier de ces caractères peut servir à reconnaître l'arsenic *dans* un anneau contenant aussi de l'antimoine, car il est arrivé

que de l'émétique ait été administré comme vomitif à des personnes empoisonnées par l'arsenic.

Si l'on verse quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque sur les taches, la dissolution est lente dans le cas de l'arsenic, rapide avec l'antimoine. La liqueur, évaporée à sec au bain-marie, fournit avec le premier un résidu jaune insoluble dans l'acide chlorhydrique, avec le second un résidu orangé, immédiatement soluble dans l'acide. Si l'on touche les taches avec une goutte de solution de chlorure de chaux ou d'eau de Javel, l'arsenic disparaît aussitôt, tandis que la teinte de l'antimoine est à peine affaiblie au bout de quelques heures.

Voici enfin un très-bon caractère : on verse dans la capsule une ou deux gouttes d'acide nitrique concentré, puis on chauffe légèrement : les taches disparaissent. On évapore le liquide à sec en tenant la capsule à la main, ou bien on sature par une goutte ou deux d'ammoniaque et on chauffe un peu pour chasser l'excès d'ammoniaque. Si l'on ajoute alors une goutte de nitrate d'argent neutre, on n'aura pas de coloration dans le cas de l'antimoine, et il se formera un précipité rouge brique avec l'arsenic.

Les liquides que l'on soumet à l'appareil de Marsh ne doivent pas contenir d'acide nitrique ou de produits nitreux. L'acide nitrique réagit sur l'hydrogène et fournit de l'ammoniaque et des composés nitreux. L'hydrogène attaque violemment les composés oxygénés de l'azote, et il peut en résulter des explosions. De plus l'arsenic est changé en flocons d'hydrure solide (M. Blondlot) sur lesquels l'hydrogène est sans action. Des traces de sucre, d'alcool, etc., rendent ce corps attaquable par l'hydrogène ; aussi conseille-t-on d'ajouter dans l'appareil un peu de sucre dissous, mais il vaut mieux éviter la présence de tout produit nitreux.

Si le liquide soumis à l'appareil de Marsh renfermait des matières organiques non détruites, il pourrait se former des taches charbonneuses. Ces taches sont très-difficilement solubles dans l'acide azotique ; dans ce cas la liqueur évaporée, puis reprise par l'eau, ne se colore pas en rouge brun par la solution de nitrate d'argent.

Il est également indispensable de produire un dégagement lent d'hydrogène, car il pourrait arriver qu'une petite quantité de sel de zinc fût entraînée dans la flamme, et alors, le zinc étant réduit, il se formerait une tache. Les taches de zinc se dissolvent dans l'acide azotique ; si l'on évapore la solution, et qu'on la reprenne par l'eau, le liquide ne produit pas de colo-

ration brune avec le nitrate d'argent, et elle précipite en blanc par une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque étendu d'eau.

Le sulfure d'arsenic n'est pas décomposé dans l'appareil de Marsh; on ne doit donc jamais opérer avec l'arsenic à l'état de sulfure. De plus, on ne doit verser dans l'appareil que de l'acide sulfurique étendu et froid, et entretenir un courant peu rapide; sans quoi cet acide serait réduit et il se formerait de l'hydrogène sulfuré qui transformerait l'arsenic en sulfure. Enfin les matières doivent avoir été assez chauffées avec l'acide sulfurique pendant la carbonisation pour qu'il ne reste pas d'acide sulfureux dans le charbon, car cet acide serait également réduit à l'état d'acide sulfhydrique (page 138).

Le chlore libre, l'acide chlorique, les sels de mercure, arrêtent aussi la production de l'hydrogène arsénié.

Certains terrains contiennent de l'arsenic; il est dès lors indispensable d'essayer la terre avoisinant le cercueil. A cet effet, on place dans une capsule de porcelaine 2 à 3 kilogrammes de cette terre bien divisée, on y ajoute de l'eau de façon à l'amener à l'état de bouillie, et on rend ce liquide fortement alcalin par l'addition d'une solution de potasse. On jette sur une toile bien lavée, puis sur un filtre. On sature les liqueurs par un léger excès d'acide sulfurique, on évapore à sec, et on élève la température au point de détruire la matière organique. On reprend par l'eau, on évapore pour faire cristalliser la majeure partie du sulfate de potasse, et on essaye l'eau mère dans l'appareil de Marsh. On pourrait aussi faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur saturée par l'acide sulfurique.

Enfin, on ne peut qu'encourager l'expert à faire un essai tout à fait semblable sur un même poids de foie ou de poumon de bœuf, dans un vase semblable, et avec les mêmes réactifs. L'expert doit conserver sous cachet une partie des taches, des anneaux, et des réactifs. Il doit garder ses appareils, les produits des réactions et une portion des matières sur lesquelles il a opéré.

Recherche de l'arsenic dans les eaux minérales. — Il est une autre circonstance dans laquelle le médecin ou le pharmacien peuvent avoir à rechercher l'arsenic; c'est dans une eau minérale. La présence de l'arsenic dans les eaux n'a pas été signalée depuis un temps très-long; elle a été découverte en 1837 par M. Tripier, mais depuis cette époque cette substance a été trouvée dans un grand nombre d'eaux ferrugineuses, où elle existe à l'état d'arséniate de fer. Le mélange ocreux de peroxyde et de car-

bonate de fer qui entoure l'orifice des sources ferrugineuses en renferme souvent.

Pour déceler l'arsenic on traite ce dépôt par l'acide sulfurique concentré; il se forme du sulfate de fer. On essaye la liqueur dans l'appareil de Marsh.

ANTIMOINE

Découvert par Basile Valentin.

Sb = 120,6

Solide, Aspect métallique. Densité, 6,7. Fusible vers 430°, volatil au rouge blanc.

100. **Extraction, purification.** — Le minerai de ce corps est le sulfure d'antimoine SbS^3, la *stilbine* des minéralogistes.

Comme ce composé est fusible, et que sa gangue est du quartz, substance infusible, on chauffe la matière pilée dans un creuset percé par le fond. Le sulfure fond et coule dans un vase placé dessous, tandis que le quartz reste dans le creuset. Ce sulfure se solidifie en longues aiguilles grises, brillantes qui s'accolent : c'est le *minerai cru* d'antimoine. On le grille dans un four à réverbère, ce qui donne un oxysulfure liquide, que l'on fond avec un mélange de charbon et de carbonate de soude. Le charbon réduit l'oxyde, le sel de soude réagit sur le sulfure pour donner du sulfure de sodium, de l'acide carbonique et de l'oxyde d'antimoine, qui est réduit aussi par le charbon; de sorte qu'en résumé l'on a un culot d'antimoine surnagé par du sulfure de sodium.

Cet antimoine impur est purifié pour les besoins de la médecine. A cet effet on en fond 16 parties dans un creuset avec 1 partie de sulfure d'antimoine et 2 parties de carbonate de soude. L'oxygène de la soude oxyde l'arsenic, le soufre change les métaux étrangers en sulfures; ces produits forment une scorie surnageant l'antimoine. On fond enfin une dernière fois ce métal avec son poids de soude.

Propriétés. — Ce métal est blanc à reflet bleu, cassant et pulvérisable, cristallisable en rhomboèdres. Les pains d'antimoine offrent à leur surface l'image d'une étoile dont les rayons ont l'aspect des feuilles de fougère.

Ce corps, à peu près inoxydable à la température ordinaire, prend feu vers le rouge *en répandant* des fumées blanches d'*oxyde. Il brûle dans le chlore.* Il est sans action sur l'a-

cide chlorhydrique; il n'attaque l'acide sulfurique que si celui-ci est bouillant et concentré; il réagit avec violence sur l'acide azotique et se change en une poudre blanche formée d'acide antimonique.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE, L'OXYGÈNE, LE SOUFRE, LE CHLORE.

Antimoniure d'hydrogène. — On n'a pas obtenu ce corps à l'état de pureté, mais on sait (99) que lorsque l'on verse un liquide antimonié dans un appareil de Marsh il se produit un gaz qui a les caractères généraux de l'hydrogène arsénié.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'ANTIMOINE.

101. On en connaît deux, qui correspondent, l'un aux acides phosphoreux et arsénieux, l'autre aux acides phosphorique et arsénique.

Oxyde d'antimoine SbO^3. — Ce corps se présente sous les deux mêmes formes dimorphiques que l'acide arsénieux, des octaèdres réguliers et des prismes droits à base rhombe.

Il est insoluble dans l'eau, fusible et volatil, réductible par le carbone et par l'hydrogène.

C'est un corps qu'on doit placer à la limite des acides et des bases. Pour l'obtenir à l'état hydraté il n'y a qu'à verser un carbonate alcalin dans un de ses sels :

$$Sb\,Cl^3 + 3\,Na\,O,CO^2 = 3\,Na\,Cl + 3\,CO^2 + Sb\,O^3.$$

Cet hydrate se dissout dans les bases fortes en donnant de véritables antimonites.

On le prépare, mélangé à l'autre oxyde d'antimoine SbO^5, en tenant de l'antimoine en fusion dans un têt en terre simplement recouvert par un autre têt. L'air, qui s'infiltre entre les deux creusets, forme à la surface du bain de belles aiguilles, appelées en pharmacie les *fleurs argentines d'antimoine*. Ce corps n'est pas de l'oxyde d'antimoine pur; il renferme aussi de l'acide antimonique, de sorte que sa formule se rapproche de SbO^4. Certains auteurs admettent en effet l'existence d'un oxyde SbO^4 obtenu, soit en grillant SbO^3, soit en calcinant SbO^5, mais il est vraisemblable que, de même que le prétendu acide du phosphore PhO^4 est un mélange de PhO^5 et PhO^3, l'oxyde SbO^4 est un mélange de SbO^5 et de SbO^3.

Acides antimonique et méta-antimonique. — L'antimoine fournit, quand on l'attaque par l'acide azotique, une poudre blanche qui est un acide correspondant à l'acide métaphosphorique. Sa formule est $SbO^5\,HO$ ou $SbO^6\,H$; mis avec les bases, cet hydrate, appelé par M. Frémy l'acide antimonique, ne fournit qu'une seule classe de sels, $SbO^6\,M$. Il serait plus rationnel de le nommer acide méta-antimonique.

L'action de l'eau sur le perchlorure d'antimoine fournit un second hydrate appelé l'acide méta-antimonique, dont la composition est représentée par $SbO^5\,2\,HO$ ou $SbO^7,\,H^2$ (M. Fremy). Ce corps correspond à l'acide pyrophosphorique, car, au contact de la potasse, il donne deux sels,

$$2\,KO,\,Sb\,O^5$$
$$KO\,HO,\,Sb\,O^5.$$

Lorsque, d'après M. Fremy, on chauffe l'antimoniate de potasse dans un creuset d'argent, avec un grand excès de potasse, et qu'on lave avec de l'eau froide le produit de cette action, on obtient un résidu qui est le pyro-antimoniate de potasse acide (biméta-antimoniate de M. Fremy). Ce sel se dissout dans de l'eau à 50° environ ; cette dissolution, versée dans un sel de soude, y donne un précipité : or c'est le seul réactif connu qui précipite les sels de soude.

Il existe une préparation très-ancienne, appelée *l'antimoine diaphorétique lavé*, qui a pour formule brute $KO,\,2\,SbO^5 + 6\,HO$. On la prépare en jetant dans un creuset rouge par petites portions un mélange intime de 2 parties de nitre et de 1 partie d'antimoine. On maintient le mélange au rouge pendant une demi-heure et on retire la matière pâteuse. On la pulvérise, on la lave par décantation jusqu'à ce que l'eau n'ait plus de saveur, et on la fait sécher.

Les eaux de lavage saturées par l'acide sulfurique fournissent un précipité abondant, autrefois connu sous le nom de *matière perlée de Kerkringius*, qui est de l'acide antimonique hydraté.

COMPOSÉS SULFURÉS DE L'ANTIMOINE.

102. Sulfure d'antimoine $Sb\,S^3$. — Nous avons dit que ce corps est le minerai d'antimoine.

Sa densité est 4,6. Il fond facilement et s'oxyde partiellement dans l'air, à la température de sa fusion, en donnant des matières vitreuses de compositions diverses, appelées de noms également différents, *verre ou foie d'antimoine, crocus, safran des métaux*, etc.,

Ces matières sont des oxysulfures d'antimoine contenant une notable proportion de silice prise au vase où le grillage a eu lieu.

Ce sulfure est très-aisément réduit par l'hydrogène et le fer. L'acide chlorhydrique l'attaque et donne, outre l'acide sulfhydrique, du chlorure d'antimoine; c'est le mode de préparation de ces deux corps. Il se dissout facilement dans les sulfures alcalins.

Ce corps a été employé à une dose assez forte, 4 à 8 grammes par jour, pour le traitement des maladies scrofuleuses. Il entre dans la composition des tablettes antimoniales de Kunckel, médicament rarement usité. La poudre de James s'obtient en grillant sur un têt chauffé 1 p. de sulfure d'antimoine et 1 p. de corne de cerf, jusqu'à ce que la masse ait pris une nuance grise. Ce produit est pulvérisé, puis chauffé au rouge vif dans un creuset pendant deux heures. On obtient ainsi un produit complexe renfermant des oxydes d'antimoine et du phosphate de chaux. Ce médicament est employé en Suisse, en Angleterre : on le dit purgatif et fébrifuge.

Kermès. — Ce médicament, si vanté autrefois et si délaissé maintenant, sert surtout aujourd'hui dans la médecine vétérinaire. Il a été découvert par Glauber; le gouvernement français acheta en 1720 le secret de sa préparation. Ce corps est un mélange de sulfure d'antimoine contenant de petites quantités de sulfure de sodium, et d'oxyde d'antimoine renfermant de petites quantités d'alcali.

On le prépare par voie sèche ou par voie humide. Par voie sèche on fond, d'après le conseil de Berzelius, 3 p. de sulfure d'antimoine avec 8 p. de potasse.

Le kermès par voie humide est préféré. On porte à l'ébullition 250 p. d'eau dans une chaudière en fonte, puis on y ajoute 22 p. de carbonate de soude en cristaux et 1 p. de sulfure finement pulvérisé (procédé Cluzel).

On entretient l'ébullition pendant une heure au moins; on abandonne le mélange au repos pendant quelques instants pour que le liquide s'éclaircisse, on sépare la solution limpide par décantation, et l'on verse le reste sur un filtre. On reçoit le liquide dans des terrines reposant dans de l'eau chaude, et on laisse refroidir, aussi lentement que possible, jusqu'au lendemain. On recueille sur un filtre le kermès déposé, on le lave à l'eau froide, et on le dessèche dans une étuve peu chauffée.

La théorie de cette opération est la suivante. La soude du car-

bonate réagit sur une partie du sulfure pour donner du sulfure de sodium et de l'oxyde d'antimoine; le sulfure de sodium dissout à chaud du sulfure d'antimoine, mais ce dernier se précipite par le refroidissement en entraînant une petite quantité de sulfure alcalin.

Pareillement, l'oxyde alcalin dissout à chaud de l'oxyde d'antimoine, mais ce dernier se précipite par le refroidissement en entraînant une petite quantité d'alcali. On voit parfaitement à la loupe les grains d'oxyde d'antimoine dispersés dans le sulfure hydraté qui forme le produit principal.

Lorsque l'on verse un acide dans l'eau mère de laquelle s'est déposé le kermès, il se précipite une matière, à laquelle sa teinte a fait donner le nom de *soufre doré d'antimoine*, qui est un mélange de sulfure SbS^3 et de sulfure SbS^5.

Le kermès est souvent fraudé par ce soufre doré. L'ammoniaque ne se colore pas à froid au contact du kermès pur, elle jaunit lorsqu'il s'y trouve du soufre doré. Le kermès est falsifié quelquefois avec de la brique ou du peroxyde de fer. S'il renferme de la brique il ne se dissoudra pas totalement dans l'acide chlorhydrique; et s'il contient de l'oxyde de fer, la liqueur sera jaune, tandis que la solution du kermès pur dans l'acide chlorhydrique est incolore.

Persulfure d'antimoine SbS^5. — On l'obtient sous forme de flocons jaunes rougeâtres en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré dans du perchlorure d'antimoine dissous dans de l'eau contenant de l'acide tartrique.

CHLORURES D'ANTIMOINE.

103. **Trichlorure.** — Ce corps, appelé d'ordinaire protochlorure d'antimoine, est le résidu de la préparation de l'acide sulfhydrique (65). Le liquide restant dans le ballon est décanté, et filtré au besoin, puis il est évaporé dans une capsule de porcelaine ou mieux dans une cornue en verre. On laisse perdre le liquide distillé tant qu'il se dégage de la vapeur d'eau, et on n'adapte un récipient qu'au moment où la liqueur tombant sur une soucoupe y forme des cristaux. On chauffe alors vivement à siccité.

Le liquide distillé se solidifie sous forme d'une matière, incolore et cristalline, ayant l'aspect gras de beurre. Elle fond à 73° et bout au rouge sombre.

Une petite quantité d'eau dissout ce chlorure, qui est très-déli-

quescent, mais un excès d'eau forme un précipité blanc d'oxychlorure, dont la composition varie suivant la proportion d'eau. Ce précipité se rapproche cependant par sa composition de l'oxychlorure SbO^2Cl lorsqu'on emploie 40 volumes d'eau pour l'obtenir; il est connu sous le nom de *poudre d'Algaroth*.

Les solutions de chlorure d'antimoine et d'émétique se reconnaissent aux caractères suivants.

Soude ou potasse. Précipité blanc d'oxyde SbO^3, soluble dans un excès de ces réactifs, insoluble dans l'ammoniaque.

Carbonates alcalins. Dégagement d'acide carbonique, précipité blanc d'oxyde insoluble dans le réactif.

Acide sulfhydrique. Précipité jaune orangé soluble dans les sulfures alcalins.

Pentachlorure. — C'est un liquide volatil et fumant, décomposable par l'eau comme le perchlorure de phosphore,

$$SbCl^5 + 7\,HO = 5\,HCl + SbO^5,\,2\,HO.$$

Il se prépare en dirigeant un courant de chlore sec sur de l'antimoine chauffé dans une cornue.

Action sur l'économie. — L'antimoine métallique n'est pas vénéneux; on l'administrait autrefois à l'état de petites balles (pilules perpétuelles). Il n'en est pas de même des composés de l'antimoine, et notamment de l'émétique. Ce corps sera étudié plus loin; disons seulement ici qu'il a causé plusieurs fois des empoisonnements involontaires, des suicides et des empoisonnements criminels. Nous avons donné en détail la manière de constater la présence de l'antimoine et de le distinguer de l'arsenic (99).

A petite dose, l'émétique agit comme vomitif; à dose plus forte, c'est un véritable poison. De faibles doses souvent répétées amènent la mort d'une manière certaine. Il s'élimine par les reins et par le foie; aussi dans les empoisonnements doit-on rechercher l'antimoine dans le canal digestif, dans l'urine et dans la bile. Lorsqu'il est absorbé à la longue, il pénètre dans tous les organes : on en trouve dans le cœur, dans les poumons, et même dans le cerveau et dans les os.

Les contrepoisons de l'émétique sont le thé, l'infusion de quinquina, et en général les astringents.

4e FAMILLE.

CARBONE, SILICIUM, BORE, ZIRCONIUM.

CARBONE.

C = 6; cet équivalent représente 1 volume.
Poids atomique, C = 12.
Corps infusible et fixe. Il brûle en donnant des gaz (oxyde de carbone, acide carbonique).

104. Toutes les fois que l'on calcine une substance organique, il reste une matière noire qui est formée par du carbone mêlé aux sels qui se trouvaient dans cette substance; aussi prépare-t-on le carbone pur en calcinant du sucre pur ou tout autre corps organique débarrassé de sels minéraux.

Cette variété de carbone est amorphe, noire, friable, inaltérable à l'air aux températures ordinaires, mais combustible lorsqu'elle est chauffée.

On connaît aussi le carbone sous forme cristalline, et même c'est un corps dimorphe.

Graphite. — L'une de ces variétés est noire. On la connaît sous les noms de *plombagine*, de *mine de plomb* ou de *graphite*. C'est une substance que l'on a rencontrée dans le sol de divers pays. Les mines les plus importantes ont été celles du Cumberland, elles sont à peu près épuisées aujourd'hui. On en exploite de très-belles en Sibérie et à Ceylan.

La fonte de fer est parsemée de paillettes hexaédriques de graphite, et on peut les isoler en traitant la masse par de l'acide chlorhydrique dilué, qui dissout le métal et qui laisse le graphite sans altération.

La plombagine est très-molle et très-onctueuse; on la découpe en parallélipipèdes qui, introduits dans un manchon en bois, constituent nos crayons ordinaires. La plombagine conduit l'électricité; aussi l'emploie-t-on à revêtir la gutta-percha et les moules non conducteurs avant de les plonger dans les bains de galvanoplastie.

Diamant. — La seconde variété dimorphique du charbon n'est plus noire et opaque; c'est au contraire la substance la plus blanche et la plus transparente qu'on connaisse, c'est le diamant. Ce fait est tellement extraordinaire qu'il n'a été démontré qu'au commencement de ce siècle. Les académiciens

de Florence, ayant vu des diamants soumis à une température très-haute disparaître en totalité, avaient admis que ce corps est volatil. Lavoisier démontra que ce n'était pas une évaporation car ce corps ne disparaît qu'autant que l'on fait intervenir l'air, et qu'il se dégage de l'acide carbonique comme lorsque le charbon brûle. Guyton de Morveau et Davy prouvèrent que c'était du carbone pur en établissant que le diamant ne donne dans sa combustion que de l'acide carbonique et qu'il en donne autant que le charbon pur.

Le diamant brûle quand il est chauffé entre les deux pôles d'une pile de 50 éléments, mais avant que cette combustion ait lieu il se gonfle et se change en charbon ordinaire (M. Jacquelain).

On a vainement essayé la transformation inverse. La chaleur la plus forte n'a pas réussi, soit à fondre, soit à volatiliser le charbon ordinaire d'une manière évidente.

Un seul agent, la fonte de fer, dissout le carbone amorphe, mais les cristaux qui se déposent par le refroidissement sont des lamelles hexaédriques de graphite.

Le diamant est cristallisé dans le système cubique. Souvent ce sont des octaèdres réguliers d'une grande perfection : M. Coster en avait exposé de magnifiques en 1867. Ordinairement, chacune des faces de l'octaèdre est remplacée par une pyramide à trois ou à six faces, et alors on a un solide à 24 faces ou à 48 faces.

Le diamant est le plus dur de tous les corps ; il raye le verre et même le rubis. En outre, les faces du diamant sont curvilignes, de sorte que si l'on presse un diamant contre une lame de verre, il pénètre comme un coin ; un léger coup sépare le verre en deux.

Cette extrême dureté fait employer les diamants noirs ou défectueux à la taille du granit, du porphyre et des autres pierres sur lesquelles l'acier s'émousse, et au percement des tunnels des chemins de fer.

Le diamant doit son emploi dans la joaillerie à sa transparence et à sa réfringérence sans pareilles. Sa valeur varie avec sa blancheur, et elle croît au moins proportionnellement au carré de son poids. L'unité de poids à laquelle on rapporte le diamant est le carat, qui pèse 200 milligrammes. Le diamant venait de l'Inde dans l'origine, maintenant il nous arrive presque exclusivement du Brésil, et on en importe en Europe environ 36 kilogrammes par an ; comme le diamant brut vaut en moyenne 100 francs le carat, ce poids représente 18 millions de francs. Le diamant ne se trouve pas dans une roche déterminée ; on le rencontre au

milieu de terres rougeâtres entraînées par les eaux, et on l'en sépare par des lavages sur des tables où le diamant reste par suite de sa densité considérable, qui est de 3,50 à 3,55. C'est Louis de Berquem (de Bruges) qui découvrit vers le milieu du quinzième siècle la manière de tailler les diamants en les frottant sur une meule horizontale en acier, tournant avec une grande vitesse, contre de la poussière de diamant délayée dans de l'huile. Cette poudre, désignée sous le nom d'*égrisée*, provient du broyage des diamants défectueux et des diamants taillés antérieurement. Le diamant est fixé dans de la soudure fusible à chaud et solide à froid.

On ne connaît guère que deux manières de tailler le diamant, la taille en *brillant*, et la taille en *rose*, qui s'applique aux diamants plats et petits. Le carat de petits diamants taillés, pesant un demi-carat au plus, vaut environ 250 francs, un diamant d'un carat atteint déjà une valeur de 450 à 500 francs.

Parmi les variétés de charbon amorphe on utilise surtout aujourd'hui le noir de fumée, le coke, le charbon de bois et le noir animal.

Noir de fumée. — Lorsqu'un corps très-carburé et volatil brûle, il donne naissance à une flamme fuligineuse en raison de ce qu'elle est souillée par un excès de charbon non brûlé. Supposons qu'on embrase dans un foyer de la résine ou du goudron, et qu'on force les vapeurs à passer dans une chambre avant d'arriver à la cheminée, le charbon entraîné se condensera dans cette chambre sous forme de flocons légers, constituant le noir de fumée, qui renferment un cinquième environ de matière organique. On le prépare beaucoup plus pur en le recalcinant en vase clos.

L'encre de Chine et l'encre d'imprimerie ont le noir de fumée pour principe colorant.

Coke. — Le coke est le résultat de la calcination de la houille en vases clos. Cette opération se fait surtout pour la fabrication du gaz de l'éclairage; la calcination s'opère dans des cornues en terre.

La houille renferme 75 à 85 pour 100 de carbone; le reste est formé d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de cendres. Le coke reste dans la cornue sous forme d'une masse grise, spongieuse. Ce corps laisse en brûlant 8 à 15 pour 100 de cendres, et il dégage dans cette combustion une chaleur suffisante pour évaporer 70 à 75 fois son poids d'eau. Il absorbe à l'air 2 à 3 pour

100 d'eau. Un mètre cube pèse de 400 à 430 kilogrammes.

Charbons de bois. — 100 parties de bois séché à l'air contiennent environ :

37 carbone,
62 hydrogène et oxygène,
1 cendres.

Deux procédés d'extraction sont usités, celui des meules ou des forêts, et celui des cornues.

1° La meule est établie dans la forêt sur une aire en terre bien dressée. Elle est formée de branches et de troncs de bois disposés sur plusieurs rangs les uns à côté des autres et recouverts de branchages, puis de terre et de gazon bien tassés. On allume le feu en jetant du bois embrasé dans un espace laissé libre au centre de la meule, et on perce successivement de petites ouvertures dans la couverture, afin que l'air pénètre dans les diverses parties en quantité suffisante pour opérer la carbonisation.

2° Le bois est chauffé dans des cornues en tôle placées au milieu d'un foyer. Ces cornues sont adaptées à un serpentin et à un récipient où se condensent divers liquides (esprit de bois, acide acétique ou pyroligneux, créosote).

Dans le premier cas le rendement n'est que 17 à 18 pour 100. Dans le second il est de 25 à 28 pour 100, et l'on tire en outre un parti avantageux des gaz combustibles, de l'esprit de bois et surtout de l'acide pyroligneux; mais il faut transporter le bois dans l'usine, installer des foyers, des cornues, des récipients pour recueillir les liquides, et brûler une certaine quantité de combustible étranger. De plus, ce charbon a moins de valeur parce que, préparé dans un cylindre en tôle tout à fait à l'abri de l'air, il brûle trop rapidement.

Le charbon de bois ne pèse que 210 à 230 kilogrammes au mètre cube, parce qu'il est percé de pores qui sont remplis d'air; réduit en poudre, il possède une densité double de celle de l'eau. Il s'embrase à une température plus basse que le coke et s'éteint plus difficilement, mais il dégage moins de chaleur dans sa combustion. Il absorbe 10 à 12 pour 100 d'humidité dans l'air.

Usages médicaux. — Nous verrons plus loin que le charbon de bois est extrêmement poreux, et qu'il doit à cette porosité d'être doué de la propriété d'absorber les gaz et, par suite, les matières infectes. On l'emploie, en raison de cette faculté, comme antiputride, pour absorber les gaz de l'estomac, enlever

la fétidité de l'haleine, détruire l'odeur des plaies, désinfecter les eaux, etc.

On fait quelquefois des tablettes de charbon d'après le conseil de M. Chevallier. Le Codex a adopté cette préparation. On en fait une poudre dentifrice, en mêlant intimement : charbon de bois léger, 200 gr.; poudre de quinquina gris, 100 gr.; essence de menthe poivrée, 1 gr.

On doit faire usage d'un bois léger, tel que le peuplier ou le bouleau, et le calciner assez fortement pour que le charbon brûle sans odeur, sans flamme et sans fumée.

Le charbon de Belloc est fabriqué par la calcination en vases clos de jeunes pousses de peuplier de trois à quatre ans. On lave le charbon plusieurs fois à l'eau bouillante, on le sèche, et on le porphyrise.

Noir animal. — On donne généralement ce nom à la matière charbonneuse qui résulte de la calcination des os en vases clos, mais on emploie quelquefois du charbon de sang, d'éponges, etc. Enfin on fait usage dans la peinture d'une matière, appelée noir d'*ivoire* de *Cologne*, qui s'obtient par la calcination des rognures d'ivoire faites par les tablettiers, ou des pieds de moutons lavés et nettoyés.

Le noir d'os ordinaire se fabrique en très-grande quantité pour la décoloration et la désinfection. On fait usage, soit d'os cuits provenant des ménages, soit d'os crus sortant des abattoirs. On fait bouillir les os crus avec de l'eau, pour enlever la graisse, puis on les place dans des marmites en fonte ou en terre superposées de façon que le fond de l'une fasse l'office de couvercle pour celle qui est au-dessous. Ces vases sont empilés en grand nombre, sur plusieurs rangs, dans une chambre en briques chauffée par un foyer inférieur. Le four étant plein, on ferme toutes les ouvertures, sauf quelques carneaux par où s'échappent les gaz, et on chauffe. L'opération exige huit à douze heures; elle est terminée lorsqu'il ne se dégage plus de produits gazeux inflammables. On éteint le feu, on laisse refroidir, on défourne. La matière obtenue est noire, elle a gardé la forme de l'os qui l'a produite. On la broie entre des cylindres cannelés, ou dans des moulins analogues aux moulins à café, et on la passe au blutoir pour en séparer la poudre fine.

Ce noir n'est pas à beaucoup près du charbon pur; il n'en renferme guère que 10 pour 100, le reste est du carbonate et surtout du phosphate tribasique de chaux. Il retient aussi 5 à 10 millièmes d'azote de la matière organique.

Pouvoir décolorant des charbons. — C'est un chimiste russe, Lowist, qui découvrit en 1813 la puissance considérable avec laquelle le charbon opère la décoloration des liquides organiques, et qui reconnut que cette faculté est plus développée dans le noir que dans le charbon de bois.

Cette propriété absorbante reçut bientôt diverses applications, et aujourd'hui la fabrication du sucre et son raffinage consomment d'immenses quantités de noir.

On a établi que la décoloration est plus active dans des liqueurs chaudes que dans des liqueurs froides; qu'un milieu neutre ou légèrement acide est préférable à un milieu alcalin; que le pouvoir décolorant est dû surtout au charbon, et que ce corps agit en raison de sa porosité; que le carbonate et le phosphate de chaux exercent dans le noir animal une action propre. On a eu l'idée d'essayer le pouvoir décolorant du charbon imprégné de matières minérales et calciné avec elles, et on a vu que ces matières modifient le pouvoir décolorant; ainsi les charbons de fécule, de sang, d'albumine, etc., le noir de fumée calciné avec de la potasse ou de la soude, acquièrent une puissance décolorante considérable.

Lorsque le noir animal en grains est saturé de matières colorantes, lorsque, par exemple, il ne peut plus servir à décolorer les jus sucrés, on le revivifie, et on peut dire qu'aujourd'hui le noir animal sert tant que l'usure ne l'a pas réduit en une poudre dont la ténuité bouche le passage aux liquides.

Le noir est alors vendu aux agriculteurs et il constitue un excellent engrais.

Pour revivifier le noir on le lave avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau pure, pour enlever la chaux et les matières salines dont il s'est saturé. On le sèche, et enfin on le soumet à une calcination qui doit être faite à une température peu élevée.

Il peut arriver qu'un pharmacien ait à déterminer la valeur d'un noir. Voici comment il convient d'opérer :

On se procure un noir type, de bonne qualité, dont on conserve un échantillon; on en pèse 10 gr., ainsi que 10 gr. du noir à essayer; on filtre lentement et à cinq ou six reprises sur le type un volume connu d'eau de caramel, puis on répète le même essai sur l'autre noir avec la même quantité d'eau de caramel, et en opérant d'une façon tout à fait identique.

Ceci fait, on verse 10^{cc} de chacune des liqueurs dans deux *tubes divisés* semblablement, et on ajoute de l'eau dans le tube

contenant le liquide qui a passé sur le noir à essayer, jusqu'à ce que la teinte des deux liqueurs soit la même. S'il a fallu ajouter 6^{cc}, la valeur du noir sera dans le rapport de 10 à 16 avec celle du noir type.

Pouvoir absorbant et désinfectant des charbons. — Il résulte de ce que nous venons de dire que le charbon animal absorbe les matières colorantes, et que cette faculté appartient, quoique à un degré moindre, à certains autres charbons.

Cette propriété n'est pas limitée aux matières colorantes, elle s'applique aux gaz et aux sels; c'est un fait général.

On démontra plus tard que ce corps, agité avec de l'acétate de plomb, décompose partiellement ce sel pour en absorber la base, que de même il enlève la chaux à l'eau de chaux.

Toutes les variétés de charbon ne possèdent pas la faculté absorbante. Nulle dans le graphite et le diamant, elle est excessivement développée dans le charbon de bois et dans le noir animal. Elle est due à la porosité, et c'est pour cette raison que le graphite et le diamant n'en sont pas doués. En effet, ce n'est pas une propriété spécifique du charbon; elle appartient au platine spongieux, à l'alumine et aux autres corps poreux.

Plus le charbon est poreux, plus le pouvoir absorbant est développé. Ainsi, elle est extrêmement forte dans le charbon de bois; or Mitscherlich a calculé que la surface des cellules dans un morceau de charbon de bois pesant 0^{gr},956 s'élève environ à 8 mètres carrés.

Tous les gaz ne sont pas également absorbés; on remarque qu'ils le sont d'autant plus qu'ils sont plus solubles dans l'eau: ainsi, d'après de Saussure, 1 volume de charbon de bois absorbe

90	fois	son	volume	de gaz ammoniac,
85	»	»	»	chlorhydrique,
65	»	»	»	sulfureux,
1,75	»	»	»	hydrogène.

Les gaz ne se combinent pas au charbon; ils éprouvent une sorte de fixation analogue à celle d'une matière tinctoriale sur un tissu. Ainsi, quand on prend deux charbons allumés, qu'on les plonge sous le mercure et qu'on passe l'un dans une cloche d'ammoniaque, l'autre dans une cloche de gaz chlorhydrique, le mercure remplit aussitôt les deux vases; si alors on retire les charbons, et qu'on les mette au contact, il se produit des fumées abondantes comme lorsqu'on approche l'un de l'autre deux agitateurs imprégnés de ces gaz. On tire parti de ce pouvoir

absorbant du charbon vis-à-vis des gaz pour opérer des désinfections. C'est par suite de cette faculté que l'on conserve des viandes en les entourant de charbon, qu'on purifie les eaux en les passant à travers des filtres contenant du charbon. Il suffit d'agiter pendant quelques instants une solution d'acide sulfhydrique avec une pincée de noir animal pour lui enlever son odeur.

Nous avons assimilé la condensation des gaz par le charbon à l'action qu'il produit sur les liquides. En effet, il n'y a pas combinaison du charbon avec la matière colorée; la substance colorée est fixée sur le charbon par une action capillaire. Pour le démontrer, il n'y a qu'à décolorer de la teinture de tournesol par du noir, et à jeter sur cette matière une solution bouillante d'ammoniaque : le liquide s'écoule coloré.

Usages pharmaceutiques. — Certains sirops doivent être traités par le noir pour être décolorés. Il ne faut pas employer à ces usages le noir du commerce; supposons, par exemple, un sirop acide, il attaquera le carbonate de chaux contenu dans le noir. Il faut donc le purifier.

On délaye le noir ordinaire dans l'eau de manière à faire une pâte assez consistante, et on y ajoute le huitième de son poids d'acide chlorhydrique du commerce. Au bout d'une heure environ, on délaye la masse dans de l'eau bouillante, on la jette sur une toile, on la lave à l'eau bouillante, et on la sèche. Si l'on voulait enlever au noir tout le phosphate de chaux, il faudrait le traiter par 5 ou 6 fois son poids d'acide chlorhydrique, et même répéter plusieurs fois ce traitement; la matière perd 85 à 90 pour 100 de son poids, mais elle devient éminemment absorbante.

Le noir absorbe l'iode, les matières tannantes, les alcaloïdes; aussi ne doit-on jamais l'employer comme agent de décoloration dans les recherches toxicologiques.

Combustibilité du charbon. — Cette matière est d'autant plus combustible qu'elle est moins dense; son pouvoir calorifique croît au contraire avec sa densité. Il se forme dans sa combustion de l'acide carbonique ou de l'oxyde de carbone, suivant que l'air est en excès ou qu'il manque.

Plonge-t-on un charbon incandescent dans de l'eau sous une cloche, l'eau est détruite, car on recueille de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique et même un peu de carbure d'hydrogène.

Le charbon s'unit directement au soufre vers le rouge pour *donner* l'acide sulfocarbonique CS^2.

C'est l'agent réducteur par excellence des oxydes et des sels. Par suite de cette circonstance il forme la base d'un grand nombre de traitements métallurgiques.

COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE.

On en connaît deux qui sont,

l'oxyde de carbone CO
l'acide carbonique CO^2.

OXYDE DE CARBONE.

Découvert à la fin du siècle dernier par Lassonne et Priestley.

$CO = 14$. Cet équivalent représente 2 vol.
Densité rapportée à l'air, 0,967.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 28.
Formule moléculaire, ϾΘ (1).
Gaz neutre, non liquéfiable. Toxique. Combustible.

105. **Préparation, propriétés.** — On chauffe faiblement dans un ballon (*fig.* 83) des cristaux d'acide oxalique avec 5 ou

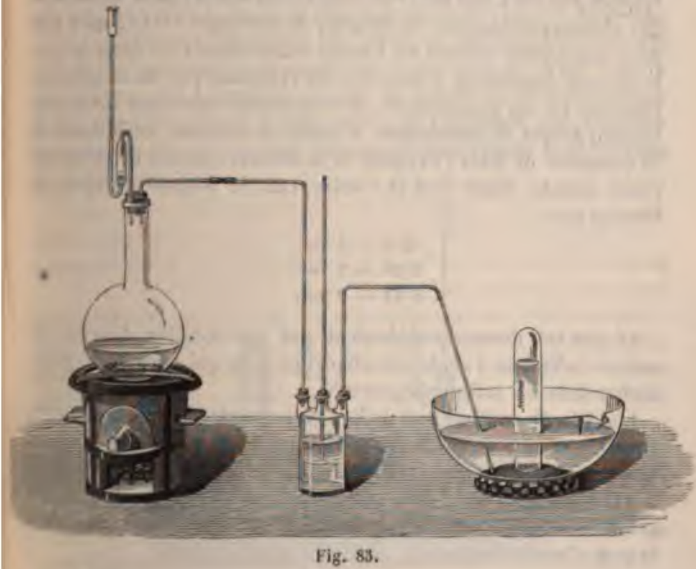


Fig. 83.

(1) Ͼ = 12.

6 fois leur poids d'acide sulfurique concentré, et l'on force le gaz à passer dans une solution étendue de potasse, en vue de retenir l'acide carbonique qui se produit en même temps. On a :

$$C^2O^3\,3HO + SO^3\,HO = CO + CO^2 + SO^3\,4HO.$$

Toutes les fois que l'on place l'acide oxalique dans des conditions telles qu'il perde son eau, il se résout en oxyde de carbone et en acide carbonique.

On obtiendra ce gaz tout à fait débarrassé d'acide carbonique en remplaçant dans l'expérience précédente l'acide oxalique par le prussiate jaune de potasse.

L'oxyde de carbone est gazeux, incolore, inodore et permanent. Il est dangereux à respirer (108).

Il est neutre au tournesol, il brûle avec une flamme bleue. Après cette combustion il trouble l'eau de chaux parce qu'il s'est formé de l'acide carbonique, dont la propriété saillante est de donner avec l'eau de chaux un dépôt insoluble de carbonate de chaux. L'oxyde de carbone est un excellent combustible. Il se combine directement et à volume égal avec le chlore, lorsque ces deux gaz secs sont exposés au soleil, pour donner le gaz *chloroxycarbonique* ou *chlorure de carbonyle* COCl, que l'on peut considérer comme de l'acide carbonique CO^2 dans lequel le second équivalent d'oxygène est remplacé par du chlore. Ce chlorure est un gaz incolore, décomposable par l'eau en acides chlorhydrique et carbonique. L'oxyde de carbone jouit donc de la propriété de fixer l'oxygène et le chlore, comme le ferait un corps simple. Dans l'un et l'autre cas, le volume d'oxyde ne change pas :

$$CO = 2 \text{ vol.}$$
$$CO^2 = 2 \text{ vol.}$$
$$COCl = 2 \text{ vol.}$$

Ce gaz est dissous rapidement par une solution d'oxyde de cuivre Cu^2O dans l'acide chlorhydrique, ce qui permet de l'absorber dans les mélanges gazeux.

L'oxyde de carbone sert de lien entre la chimie minérale et la chimie organique. M. Berthelot, dans une expérience remarquable, a montré que ce gaz, chauffé pendant dix heures dans des tubes scellés avec de la potasse, disparaît, et que la potasse est alors saturée par un acide que nous étudierons plus tard sous le nom d'acide formique,

$$C^2O^2 + KOHO = KO, C^2HO^3.$$

Pour déterminer la composition de l'oxyde de carbone on le brûle dans un eudiomètre à mercure par un excès d'oxygène sec. Comme 2 volumes de ce gaz absorbent 1 volume d'oxygène et donnent 2 volumes d'acide carbonique, qui a pour composition CO^2, il est clair que la formule la plus simple de l'oxyde de carbone est CO, et que cette formule représente 2 volumes.

ACIDE CARBONIQUE,

Découvert par Paracelse et Black, déterminé par Lavoisier.

$CO^2 = 22$. Cet équivalent représente 2 volumes.
Densité rapportée à l'air, 1,529. Poids du litre, 1gr,976.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 44.
Formule moléculaire, $C\,O^2$.
Gaz incolore, à saveur aigrelette, liquéfiable, très-dense, non toxique.
Acide faible, éteint les corps en combustion.

106. **État naturel, préparation.** — L'acide carbonique existe toujours dans l'air, puisqu'il est le produit principal de la respiration animale, de la combustion de la houille et des charbons divers, et des fermentations alcoolique et putride. On rencontre dans la nature une foule de carbonates, et le carbonate de chaux est, avec le silice, la roche la plus commune de l'écorce du globe.

On obtient cet acide toutes les fois qu'on brûle du charbon, du bois dans l'air; mais il est souillé par l'azote de l'air et par l'oxyde de carbone. On le prépare à l'état de pureté en décomposant à froid, dans l'appareil à hydrogène, un carbonate par un acide très-étendu, et l'on emploie presque exclusivement le carbonate de chaux (*fig.* 84).

Fig. 84.

Ce sel est placé en fragments dans le flacon ; on ajoute de l'eau jusqu'à moitié du vase, et on verse peu à peu l'acide. Avec la craie, qui est poreuse, on peut faire usage soit d'acide chlorhydrique, soit d'acide sulfurique ; mais avec le marbre, qui est compacte, il faut se servir du premier de ces acides, car l'acide sulfurique donnerait du sulfate de chaux, qui étant insoluble recouvrirait le marbre d'une couche solide qui arrêterait l'action ultérieure :

$$Ca\,O, C\,O^2 + H\,Cl = Ca\,Cl + H\,O + C\,O^2.$$
$$Ca\,O, C\,O^2 + S\,O^3\,H\,O = Ca\,O, S\,O^3 + H\,O + C\,O^2.$$

L'acide et le carbonate peuvent varier ; ainsi l'eau de Seltz se prépare sur nos tables avec le bicarbonate de soude et l'acide tartrique, mais la méthode reste toujours la même.

Le gaz carbonique est incolore, doué d'une saveur aigrelette. Sa densité est considérable. Prenez une éprouvette remplie d'acide carbonique, et inclinez lentement son ouverture de façon que le gaz se déverse sur une bougie : celle-ci s'éteint aussitôt.

Préparez de l'acide carbonique dans un grand vase, recouvrez ce vase d'une lame de verre, puis faites des bulles de savon au-dessus. Au moment où la bulle descend enlevez la lame de verre, et vous verrez la bulle s'arrêter aux confins de l'acide carbonique, rebondir, et ne descendre au fond du vase que lorsque l'acide carbonique se sera diffusé dans l'air.

L'expérience, si connue, de la grotte du chien près de Pouzzoles démontre aussi cette grande densité.

L'acide carbonique est liquéfiable

à	0°	sous une pression de	38	atmosphères
à	15°	»	»	50	»
à	30°	»	»	73	»

La solidification et la liquéfaction de ce gaz constituent aujourd'hui une expérience facile à réaliser dans un appareil imaginé par Thilorier.

L'acide carbonique solide forme des flocons qui ont l'apparence de la neige. Placés sur la peau, ils ne la touchent pour ainsi dire pas ; mais si on les mouille avec de l'éther, ils disparaissent aussitôt en produisant un froid intense qui cause la sensation d'une brûlure : la température descend à — 90°, et elle peut s'abaisser au-dessous de 100° si l'on place ces flocons dans le vide.

Cet acide permet de solidifier le mercure en grandes masses. Tous les gaz, sauf l'hydrogène, l'oxygène, et l'azote parmi les *corps simples* ; l'oxyde de carbone, l'hydrogène protocarboné,

le bioxyde d'azote parmi les gaz composés étudiés jusqu'ici, ont été liquéfiés à son aide.

MM. Loir et Drion ont obtenu l'acide carbonique liquide en dirigeant de l'acide carbonique gazeux dans un tube entouré d'acide carbonique solide et d'éther; c'est un liquide incolore très-mobile, extrêmement dilatable, qui se change à — 65° en acide solide.

L'eau dissout sensiblement son volume d'acide carbonique, et comme la quantité d'un gaz dissoute croît proportionnellement à la pression, il en résulte que sous une pression de 2 atmosphères l'eau dissoudra deux fois son volume de gaz carbonique parce qu'il y aura deux fois plus d'acide carbonique sous cette pression qu'il ne s'en trouvait dans le même volume de gaz sous la pression d'une atmosphère. On comprend alors le dégagement d'acide carbonique si abondant qui a lieu, lorsqu'on verse dans un verre de l'eau de Seltz, puisqu'elle a été enfermée dans le siphon sous une pression de 6 à 8 atmosphères.

L'eau gazeuse possède la saveur aigrelette de l'acide carbonique. Elle colore le tournesol en rouge vineux lorsque le gaz est dissous à la pression ordinaire, en rouge pelure d'oignon sous une pression plus forte; mais le papier reprend sa teinte bleue quand on élève légèrement la température, ou quand on abandonne le papier quelque temps à l'air, par suite de la volatilité de l'acide carbonique.

Cette solution dissout la silice hydratée, le phosphate de chaux, le carbonate de chaux, et nous avons vu le rôle immense que joue dans la nature cette faculté dissolvante.

107. **Propriétés chimiques.** — L'acide carbonique se dissocie vers 1300° en oxyde de carbone et en oxygène.

Les étincelles électriques décomposent aussi ce gaz d'une façon partielle.

L'acide carbonique éteint les corps en combustion comme l'azote; lorsqu'on l'agite avec de l'eau de chaux il produit un précipité blanc de carbonate de chaux. La potasse, la soude l'absorbent avec énergie sans que la liqueur se trouble. Ce n'est pas un gaz délétère, mais il est impropre à la respiration (108).

De l'acide carbonique dirigé dans un tube de porcelaine chauffé, où arrive d'autre part de l'hydrogène, fournit de l'oxyde de carbone et de l'eau :

$$CO^2 + H = CO + HO.$$

Ce gaz est également ramené à l'état d'oxyde de carbone quand

on le fait passer dans un tube, porté au rouge, rempli de charbon,

$$\underbrace{CO^2}_{2\text{ vol.}} + C = \underbrace{2CO}_{4\text{ vol.}};$$

On voit que le volume d'oxyde de carbone obtenu est le double de celui de l'acide carbonique qui a passé sur le charbon.

Le phosphore ramène les carbonates alcalins à l'état de carbone.

Son acidité est faible, et ses sels sont détruits par la plupart des acides, parce qu'il est plus volatil que ces acides. C'est un acide bibasique. Les deux classes de carbonates ont pour formules :

$$MO,CO^2 \text{ dits carbonates neutres,}$$
$$MOHO,2CO^2 \text{ dits bicarbonates,}$$

qu'il conviendrait d'écrire

$$2MO,C^2O^4,$$
$$MOHO,C^2O^4.$$

Fig. 85.

Composition. — Lavoisier, en brûlant du charbon dans un grand ballon contenant un volume connu d'oxygène, reconnut que ce gaz se change *sans variation sensible* de volume en acide carbonique. Il se produit en effet une légère contraction, qui tient à ce que le gaz carbonique, étant facile à liquéfier, ne suit pas exactement dans ces conditions la loi de Mariotte (*fig.* 85). Si, faisant abstraction de cette cause d'erreur, on retranche de la densité de cet acide celle de l'oxygène, on a le poids de carbone combiné à ce dernier gaz :

poids d'un volume d'acide carbonique.	1,529
» » » d'oxygène.....	1,105
	0,424

MM. Dumas et Stas ont donné la composition exacte de l'acide carbonique en dirigeant de l'oxygène pur dans un tube de

porcelaine contenant un poids connu de charbon, aussi pur que possible, placé dans une nacelle de platine.

Ils opéraient sur de très-petites quantités de charbon, et ils faisaient suivre ce tube d'un tube en verre chauffé, renfermant de l'oxyde de cuivre, dans la crainte qu'une certaine quantité du charbon ait été oxydée incomplétement et transformée en oxyde de carbone. Ils recueillaient l'acide carbonique dans des tubes pesés contenant de la potasse : de l'augmentation de poids de ces tubes ils concluaient la quantité d'acide carbonique. Dans le cas où le charbon n'était pas tout à fait débarrassé de matières minérales, celles-ci restaient dans la nacelle et on défalquait leur poids.

Il est résulté des nombreuses synthèses faites, par cette méthode pondérale, sur le diamant et sur les autres variétés de charbon que

6 de carbone sont unis à
16 d'oxygène et forment
22 d'acide carbonique.

On considère souvent ce poids 22 comme l'équivalent de cet acide, parce que c'est la quantité qui s'unit à 47 de potasse et à l'équivalent des autres bases pour former les carbonates les plus répandus dans la nature et appelés neutres. Mais ce que nous avons dit au sujet de l'acide sulfureux (page 140) s'applique à l'acide carbonique, parce qu'il est bibasique, et il conviendrait de doubler sa formule et son équivalent : on aurait alors

$$C^2 O^4 = 44.$$

L'acide carbonique est fort employé pour la préparation des eaux gazeuses, dont il constitue le principe acidule.

108. **Action de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone sur l'économie animale.** — Quoique l'acide carbonique se forme sans cesse dans la respiration, ce n'est pas un gaz sans danger.

On a remarqué depuis longtemps que le gaz carbonique et sa dissolution ont une action excitante très-énergique : aussi a-t-on créé dans certains établissements thermaux des douches et des bains de cet acide, et l'administre-t-on en vue de stimuler l'économie et de produire une réaction générale. La peau se colore et s'échauffe, la transpiration s'accroît, et si l'action était trop prolongée il en résulterait de la surexcitation, une céphalalgie plus ou moins vive, suivie d'accidents graves et même de la mort.

M. F. Leblanc a constaté que des chiens éprouvaient un malaise non douteux dans de l'air ne contenant que 5 pour 100 d'acide carbonique, et M. Claude Bernard a vu des oiseaux succomber dans des atmosphères artificielles contenant autant et plus même d'oxygène que l'air ordinaire, où l'azote avait été partiellement ou totalement remplacé par de l'acide carbonique.

L'explication donnée par M. Bernard est très-rationnelle.

Le sang veineux perd dans le poumon une certaine quantité d'acide carbonique et devient sang artériel par la fixation de l'oxygène. Or, si l'air est trop chargé d'acide carbonique, cet échange ne s'opère que d'une manière insuffisante, et l'asphyxie en est la suite inévitable. Le gaz carbonique s'opposerait en un mot à l'absorption de l'oxygène par le sang ou du moins l'entraverait. Faisons arriver dans le fond d'une cloche remplie d'air, et contenant un oiseau, 10 à 15 centimètres cubes d'eau de Seltz; au bout de quelques instants l'animal succombera.

L'acide carbonique à petite dose produit l'anesthésie, et on l'a fait servir quelquefois à cet usage, mais il faut prendre de grandes précautions et le délayer dans beaucoup d'air.

Ce gaz se dégage spontanément de la bouche des volcans, et de beaucoup de fissures naturelles. En vertu de sa grande densité il s'accumule à la partie inférieure de certaines localités, dans les caves par exemple. On se préservera de tout danger en se faisant précéder par une bougie dans les endroits où ce gaz se produit. Si elle ne s'éteint pas on ne court aucun risque, si elle s'éteint il faut rebrousser chemin. Pour débarrasser la localité de ce gaz méphitique il faudra établir un courant d'air, et absorber le gaz acide par une base telle que la chaux éteinte ou l'ammoniaque.

L'oxyde de carbone est beaucoup plus dangereux que l'acide carbonique : 1 centième de ce gaz produit en quelques minutes la mort d'un oiseau, et 4 ou 5 centièmes le tuent instantanément (M. F. Leblanc).

D'après M. C. Bernard, l'oxyde de carbone déplace l'oxygène des globules du sang et il ne peut plus être déplacé par ce gaz, de sorte que les globules ne fixant plus l'oxygène, l'asphyxie est inévitable.

Le gaz oxyde de carbone colore le sang en rouge à la façon de l'oxygène, mais cette action, qui disparaît avec ce dernier gaz, persiste avec le premier.

Air confiné. — Nous emprunterons les résultats suivants à un *remarquable* travail de M. F. Leblanc.

Rappelons que l'homme adulte brûle, en respirant, soit en carbone, soit en hydrogène, l'équivalent de 10 grammes de carbone par heure; or cette combustion absorbe l'oxygène contenu dans 90 litres d'air environ. La quantité d'eau qui s'échappe du corps de l'homme en vingt-quatre heures atteint 800 à 1000 grammes, et cette quantité de vapeur d'eau est capable de saturer 80 mètres cubes d'air sec à la température de 10° (M. Dumas). En conséquence, la respiration d'un certain nombre d'hommes dans un espace clos doit amener rapidement la saturation de l'air, et à ce moment l'évaporation pulmonaire et cutanée sera singulièrement diminuée. En outre, la transpiration donne naissance à des miasmes qui communiquent à l'air une odeur repoussante et une insalubrité bien constatée. De plus, l'oxygène diminue dans cet espace, et l'acide carbonique s'y développe, de sorte que la transformation du sang veineux en sang artériel y devient difficile.

Ces fâcheux effets s'aggravent avec une extrême rapidité si des appareils d'éclairage et de chauffage brûlent dans cet air confiné; car 1 kilogramme de bougie répand dans une capacité de 50 mètres cubes environ 4 pour 100 d'acide carbonique, et 1 bec de gaz, brûlant 158 litres à l'heure, absorbe 234 litres d'oxygène et dégage 128 litres d'acide carbonique et 170 grammes de vapeur d'eau.

Les accidents deviennent encore plus prompts et plus graves si du charbon est allumé dans cet espace, car, outre l'acide carbonique, il se forme d'autres produits plus délétères, comme le montre l'expérience suivante. M. Leblanc enferma un chien dans une salle où était un fourneau rempli de braise. L'animal fut asphyxié, et une bougie placée dans la pièce s'éteignit 10 minutes après. L'analyse montra que ce gaz contenait :

Oxygène	19,19
Acide carbonique	4,61
Oxyde de carbone	0,54
Protocarbure d'hydrogène	0,04
Azote	75,62
	100,00

L'oxyde de carbone joue un rôle important dans ces asphyxies, car le sang est coloré en rouge. Les fourneaux placés au milieu des pièces ou munis des cheminées dont le tirage est insuffisant, les poêles sans tuyaux, sont des causes continuelles de malaises et d'asphyxies, et doivent être prohibés.

Le docteur Carret a constaté dans ces années dernières, à

l'occasion d'une épidémie survenue au lycée de Chambéry, que la maladie s'était développée dans les parties de cet établissement chauffées au moyen de poêles en fonte, tandis qu'elle avait respecté les bâtiments chauffés par des poêles en faïence.

MM. H. Deville et Troost ont, pour expliquer les effets nuisibles de ce mode de chauffage, entouré un poêle en fonte d'un cylindre clos, et ils ont analysé le gaz de cette enceinte. Ils ont reconnu que les gaz de la combustion traversent les parois de fonte portées au rouge, et que l'air qui a baigné ces surfaces peut devenir nuisible à la santé; en effet 1,000 litres d'air puisé dans l'enveloppe du poêle contiennent :

de 0lit.,230 à 1lit.,072 d'hydrogène,
et de 0lit.,141 à 1lit.,320 d'oxyde de carbone.

Cet oxyde de carbone se diffuse dans les pièces où sont de pareils poêles, et comme l'effet se produit d'une manière continue, la dose de ce gaz s'accroît, et il est sans nul doute en grande partie cause d'un malaise que l'on ressent dans les salles chauffées par des poêles en fonte.

D'autre part, M. Graham a montré que le fer absorbe à la température rouge plus de 4 fois son volume d'oxyde de carbone lorsque ce métal est soumis à l'action de ce gaz.

Lorsque l'on se propose d'analyser de l'air confiné, on fait arriver dans cet air l'extrémité d'un tube dont l'autre extrémité est mise en communication :

1° Avec un tube en U taré contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. L'humidité est retenue dans ce tube.

2° Avec un tube de Liebig contenant une solution de potasse suivi d'un tube en U à pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. Ces deux tubes sont tarés ensemble; ils retiennent l'acide carbonique.

3° A la suite est un tube horizontal en verre peu fusible, chauffé au rouge, contenant de l'oxyde de cuivre. Le charbon de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène carboné se change en acide carbonique, et l'hydrogène se transforme en eau. On condense l'eau et l'acide carbonique formés dans des tubes semblables à ceux dont nous venons de parler (1° et 2°), et on déduit du poids de ces corps les quantités d'oxyde de carbone et de carbure d'hydrogène qu'ils représentent.

Pour faire passer l'air à analyser dans tous ces tubes, on se sert d'un aspirateur.

Si l'on ne peut pas disposer de cet appareil auprès de la lo-

calité dont on se propose d'analyser l'air, on recueille cet air dans des ballons vides bien secs, et on les transporte dans le laboratoire.

SULFURE DE CARBONE.

SYNONYME : acide sulfocarbonique.

CS^2 = 38. Cet équivalent représente 2 volumes.
Densité rapportée à l'air, 2,640.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 76.
Formule moléculaire, CS^2.
Liquide incolore, insoluble dans l'eau, très-volatil et très-inflammable. Densité à 0° 1,293. Il bout à + 45°.
Corps analogue à l'acide carbonique.

109. **Préparation. Propriétés.** — On place de la braise dans un tube en porcelaine ou dans un cylindre en fonte, on la chauffe au rouge, on dirige sur elle de la vapeur de soufre, et on recueille les vapeurs dans un récipient contenant de l'eau. On introduit le soufre de temps à autre dans le tube et on le bouche aussitôt après (*fig.* 86).

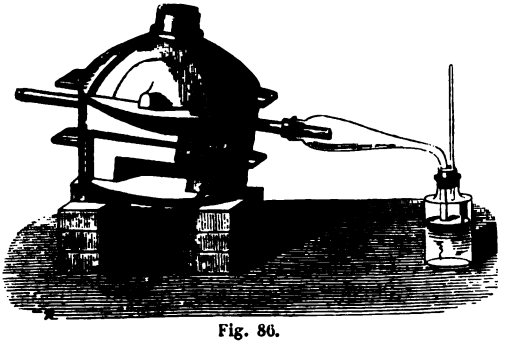


Fig. 86.

Ce corps est un liquide très-mobile, incolore, très-réfringent, répandant d'ordinaire une odeur fétide, mais doué d'une odeur faible lorsqu'il est pur.

Il s'évapore avec une rapidité telle qu'il produit un abaissement de température considérable, qui peut atteindre 58° au-dessous de 0°, lorsqu'*on le place dans le vide*.

Il est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcoo

et dans l'éther. Il dissout le soufre, le phosphore blanc, l'iode, le caoutchouc, les corps gras.

D'après M. Berthelot, le sulfure de carbone se forme avec absorption de chaleur à partir de ses éléments, et sa décomposition par la chaleur commence aux températures mêmes auxquelles il prend naissance.

Il brûle en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique, et il forme avec l'air, l'oxygène, le bioxyde d'azote des mélanges explosibles très-dangereux. Ces combustions s'accompagnent d'une belle flamme bleue.

Sa vapeur sulfure au rouge la plupart des métaux, et des oxydes en dégageant de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, à moins que le métal ou l'oxyde ne fournisse un carbonate indécomposable, auquel cas ce carbonate reste mélangé au sulfure; c'est ce qui arrive avec les métaux alcalins. Cette vapeur sulfure au rouge l'acide borique, l'acide silicique et l'alumine.

Ce corps est dans la série du soufre ce que l'acide carbonique est dans la série de l'oxygène. Il donne des sels semblables aux carbonates, et il fournit avec lui des sels mixtes dont il conviendrait de doubler les formules (107) :

MS, CS^2 sulfocarbonates.
MO, CS^2
MS, CO^2
MO, CO^2 carbonates.

Emplois. — Il sert à débarrasser le phosphore rouge du phosphore blanc qu'il renferme encore, à dissoudre le soufre et le caoutchouc. On l'a proposé pour enlever la matière grasse qui est dans les graines oléagineuses et sur la toison des moutons.

Action toxique. — Les ouvriers qui fabriquent le sulfure de carbone, ceux qui vulcanisent le caoutchouc, en le dissolvant dans le sulfure de carbone en présence du chlorure de soufre, éprouvent des accidents dus à la présence des vapeurs du sulfure de carbone (M. Delpech).

L'action toxique est quelquefois aiguë, mais le plus souvent elle est lente ou chronique. On remarque dans l'intoxication deux périodes : l'une est une période d'excitation, l'autre est une période de collapsus.

Les ouvriers éprouvent d'abord des vertiges, des éblouissements, l'altération du goût, une céphalalgie intense. La douleur ne se limite pas à la tête; les articulations sont attaquées, des *crampes* violentes se déclarent, ainsi qu'une douleur dans les

membres que la pression rend insoutenable. L'excitation devient bientôt générale, le malade pleure, rit, parle sans raison, et plusieurs ont été atteints d'un délire violent et d'aliénation mentale. L'appétit est exagéré.

A cette période succède une phase d'abattement profond. Le malade est découragé, triste, somnolent, et il finit par perdre la mémoire. La sensibilité s'atténue, disparaît même; une sorte d'anesthésie locale ou générale se déclare. Les membres inférieurs sont le plus atteints, ce qui est dû à la densité de la vapeur de sulfure de carbone. La céphalalgie, le trouble de la vue augmentent ainsi que les douleurs lancinantes. Une faiblesse générale dans les membres, qui va quelquefois jusqu'à la paralysie, se déclare; les fonctions se font mal, l'appétit disparaît, et le malade éprouve une oppression continuelle.

Il y a donc de grands rapports entre cette intoxication et l'alcoolisme et l'emploi des anesthésiques. Le sulfure de carbone peut déterminer une ivresse aiguë, comme l'alcool, et ensuite une dépression telle que la mort en soit la conséquence.

Il est nécessaire de ventiler fortement les ateliers où l'on emploie le sulfure de carbone, et l'ouvrier doit cesser son travail dès que les accidents apparaissent.

CYANOGÈNE.

SYNONYME : azoture de carbone.

Découvert par Gay-Lussac, en 1815.

C^2 Az ou Cy = 26. Cet équiv. corresp. à 2 vol.
Densité rapportée à l'air, 1,806.
Densité rapportée à l'hydrogène ou poids atomique, 26.
Formule moléculaire $(C^2 Az)^2$.
Gaz incolore, liquéfiable, brûlant avec une flamme pourpre à l'intérieur, verte à l'extérieur.
Rôle chimique. — Corps composé ayant toutes les allures d'un corps simple, métalloïde, comme le chlore.

110. **Préparation.** — Le carbone ne s'unit pas directement à l'azote, mais la combinaison de ces deux corps s'opère lorsqu'on calcine des matières azotées avec un carbonate alcalin, lorsqu'on fait passer de l'air privé d'oxygène (azote) sur du charbon imprégné de carbonate alcalin, ou encore lorsqu'on fait passer de l'ammoniaque sur du charbon incandescent.

Lorsqu'il s'est agi de l'ammoniaque, nous avons supposé

l'existence d'un corps composé, nommé l'ammonium, qui aurait les caractères des métaux. Or le corps qui nous occupe nous offre l'exemple d'un corps composé isolé, qui a toutes les allures des métalloïdes. Cette analogie avec les corps réputés simples est tellement frappante qu'au lieu de le représenter par le nom d'*azoture de carbone* que lui assigne sa composition, on lui donne un nom simple, celui de *cyanogène*.

Pour le préparer on dessèche parfaitement le composé qu'il forme avec le mercure, le cyanure de mercure, et on le calcine légèrement dans un tube en verre (*fig.* 87) :

$$HgC^2Az = Hg + C^2Az.$$

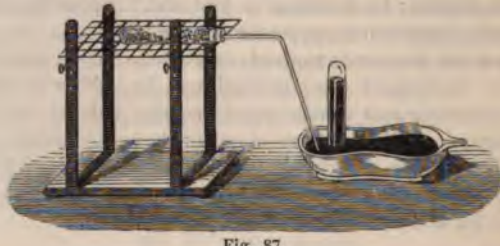


Fig. 87.

Le cyanogène se dégage : on le recueille sur la cuve à mercure. Le mercure reste dans les parties froides de l'appareil. On trouve aussi dans fond du tube un résidu noir abondant, ayant la composition du cyanogène, qui paraît en être un produit de condensation $(C^2Az)^n$: on le désigne sous le nom de *paracyanogène*.

Le cyanogène s'obtient dans la décomposition de l'oxamide et de diverses autres matières organiques, et si nous l'étudions avec les métalloïdes, c'est qu'il intervient dans l'histoire des métaux et que nous devons le connaître avant d'entreprendre leur étude.

C'est un gaz incolore, d'une odeur vive, dont la densité est 1,80. Il se liquéfie sous une pression de 4 atmosphères.

L'eau en dissout 4 fois, et l'alcool 23 fois son volume. Ces solutions s'altèrent à la lumière; il se forme une matière brune qui se rattache au paracyanogène, et divers composés, l'acide carbonique, l'acide formique, l'acide cyanhydrique, l'acide oxalique, l'ammoniaque, l'urée.

Il ne se détruit pas dans un tube rouge, mais il se décompose

passant sur du fer incandescent, ou sous l'influence des étin-
les électriques.

brûle avec une flamme pourpre à l'intérieur, verte à l'exté-
ur en produisant de l'azote et de l'acide carbonique : on se
t de cette propriété pour l'analyser dans l'eudiomètre. Il ne
combine pas directement aux métalloïdes, mais on a obtenu
r voie indirecte des chlorures, des bromures et des iodures de
nogène. Il forme avec les métaux des cyanures qui offrent
grandes analogies avec les chlorures : ainsi le cyanure d'ar-
t est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque
dans l'hyposulfite de soude, et l'acide cyanhydrique est formé,
mme l'acide chlorhydrique, par des volumes égaux des deux
rps unis sans condensation.

Le chlore et le cyanogène sont attaqués d'une manière sem-
lable par les solutions alcalines :

$$2\,Cl + 2\,KO = KO, ClO + KCl,$$
$$2\,Cy + 2\,KO = KO, CyO + KCy.$$

ACIDE CYANHYDRIQUE.

SYNONYME : acide prussique.

Découvert par Scheele en 1782.

Az H ou Cy H = 27. Cet équiv. représente 4 vol.
nsité rapportée à l'air, 0,965.
ouble densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 27.
rmule moléculaire, HCAz.
Liquide très-vénéneux, bouillant à 26°,5.
Acide faible. Composition analogue à celle de l'acide chlorhydrique.

111. État naturel, préparation.— Cet acide existe dans les
ux distillées obtenues avec les feuilles de laurier cerise, les
andes de pêche, d'abricot, de cerise; aussi a-t-il servi de-
is les temps les plus reculés à commettre des empoisonne-
ents. Il prend naissance lorsqu'on fait passer de l'ammoniaque
r du charbon porté au rouge. Il s'en forme lorsque du gaz de
'éclairage est abandonné pendant un certain temps avec une
lution d'ammoniaque, ou encore lorsqu'on traite des matières
asses et des substances animales par l'acide azotique.

On le prépare toujours dans les pharmacies en décomposant
n cyanure par un acide.

Acide dissous. — On verse *dans une cornue* 12 p. d'eau et
p. *d'acide sulfurique concentré;* quand le mélange est froid

on y ajoute 18 p. de prussiate jaune de potasse. On plac cornue sur un bain de sable, on y adapte une allonge et récipient au moyen de bouchons fermant parfaitement, laisse les matières en contact à froid pendant dix à douze heu on distille en entourant le récipient d'eau glacée, et on rem la majeure partie du liquide.

Acide pur. — Pour préparer l'acide pur on distille

Cyanure de mercure sec.....	100
Acide chlorhydrique à 1,17.....	90
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	45

On réduit les sels en poudre, on les introduit dans une nue tubulée (*fig.* 88), et on adapte au col de la cornue un

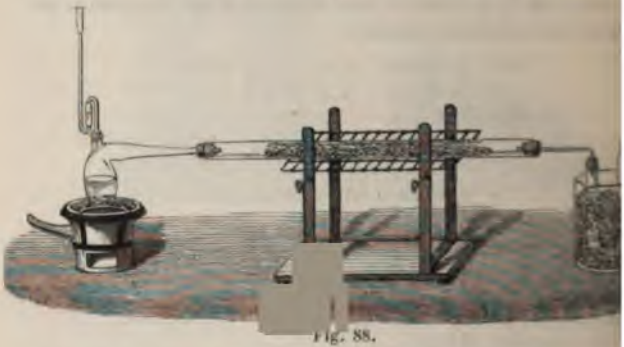


Fig. 88.

de 0^{m},50 environ de longueur sur 0^{m},015 de diamètre, que dispose horizontalement sur un support. Le premier tiers d tube est rempli de marbre concassé, et les deux autres tier chlorure de calcium fondu. A ce tube on en joint un deuxi de petit diamètre, courbé à angle droit, plongeant dans un en U, ou dans un matras à long col, entouré de glace et d pilé. Les bouchons doivent fermer hermétiquement.

$$Hg\,Cy + H\,Cl = Hg\,Cl + H\,Cy.$$

On verse l'acide chlorhydrique par la tubulure de la co et l'on bouche, puis on chauffe lentement. Il se dégag l'acide cyanhydrique, qui entraîne mécaniquement de l'a chlorhydrique. Ce mélange se condense sur le marbre et y a donne l'acide chlorhydrique. On promène alors à distanc *charbon* allumé le long du tube horizontal afin de chasser

cide cyanhydrique dans le récipient, et l'on arrête lorsqu'on ne voit plus de liquide se condenser à la partie postérieure du tube horizontal.

Acide médicinal. — On verse ce liquide dans un flacon noir bouché à l'émeri et taré; on le bouche, on le pèse, puis on ajoute aussitôt un poids d'eau égal à neuf fois le poids de l'acide. On a ainsi l'acide cyanhydrique au dixième, qui est l'acide cyanhydrique médicinal.

Propriétés. — L'acide cyanhydrique pur est incolore, très-mobile, d'une densité de 0,697 à + 18°. Il se solidifie à — 15° et il bout à + 26°,5.

La lumière l'altère et le transforme en une matière solide, brune, toutes les fois qu'il ne renferme pas une trace d'acide qui sature un peu d'ammoniaque, qu'il contient toujours. Ses solutions brunissent aussi à la lumière.

L'acide cyanhydrique prend feu au rouge en présence de l'air en donnant de l'azote, de l'acide carbonique et de l'eau; il brûle avec une flamme blanche, teintée de violet. Le chlore et le brome l'attaquent au soleil et produisent de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène.

Il réagit sur les métaux comme l'acide chlorhydrique : il se forme du cyanure et un volume d'hydrogène égal à la moitié du volume du gaz cyanhydrique.

Les acides énergiques transforment à froid l'acide cyanhydrique en ammoniaque et en acide formique par la fixation de l'eau :

$$4\,HO + C^2AzH = AzH^4O, C^2HO^3.$$

Les bases opèrent plus facilement encore cette transformation. A une température voisine de 180° il se passe une réaction inverse : le formiate d'ammoniaque se change en acide cyanhydrique et eau (Pelouze).

112. **Cyanures.** — Le cyanogène se combine avec les métaux pour former des composés, très-semblables aux chlorures, qu'on appelle les cyanures.

Nous distinguerons :

1° Les cyanures simples, formés par le cyanogène et un métal, comme le cyanure de potassium KCy, et le cyanure de mercure HgCy. Ces corps sont très-vénéneux.

Les cyanures alcalins sont solubles; mêlés avec un excès de base ils résistent à la chaleur rouge. Les acides les plus faibles les décomposent; c'est pourquoi ils exhalent à l'air l'odeur de

l'acide cyanhydrique. Les cyanures formés par les métaux proprement dits sont pour la plupart insolubles. Chauffés ils donnent de l'azote, du cyanogène et des carbures.

2° Les cyanures doubles proprement dits, qui sont des composés résultant de l'union de deux cyanures simples, et dans lesquels on retrouve les propriétés du cyanogène et des deux métaux. Ils sont vénéneux.

3° Avec certains métaux, comme le fer, le platine, etc., on obtient des cyanures doubles dans lesquels les propriétés du cyanogène et celles du fer et du platine sont masquées; ils ne sont pas vénéneux, ce ne sont donc pas des cyanures proprement dits. Nous étudierons en détail ces composés lorsque nous traiterons des composés du fer.

113. **Caractères distinctifs.** — On reconnaît l'acide cyanhydrique et les cyanures aux caractères suivants :

1° Si la solution est acide on la sature par un alcali, et on y ajoute quelques gouttes d'un mélange de sel de protoxyde et de sesquioxyde de fer : il se forme un précipité vert ocreux, qui est un mélange de bleu de Prusse et de peroxyde de fer. On verse dans ce mélange de l'acide chlorhydrique, qui dissout ce dernier seulement, et alors le bleu de Prusse apparaît avec sa teinte caractéristique.

2° On verse dans la liqueur une solution de nitrate d'argent. Il se forme un précipité blanc caillebotté, insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque, dans l'hyposulfite de soude, et dans les cyanures alcalins. On peut recueillir ce précipité de cyanure d'argent, le laver, le sécher et le placer dans un petit tube avec un cristal d'iode. On recouvre ces matières d'un tampon d'amiante et d'une petite quantité de carbonate de soude sec destiné à absorber l'excès d'iode. En chauffant légèrement, il se forme de l'iodure de cyanogène, qui se condense en aiguilles blanches et brillantes dans les parties froides du tube.

3° On chauffe la solution d'acide cyanhydrique avec du sulfhydrate d'ammoniaque ou un autre sulfure dissous. Il se produit du sulfocyanure alcalin, qui donne une coloration d'un rouge de sang avec les sels de peroxyde de fer.

114. **Emplois médicaux. Titrage de l'acide cyanhydrique.** — L'eau distillée de laurier cerise, celle d'amandes amères, la solution d'acide cyanhydrique sont employées en médecine comme antispasmodiques. Comme ces liquides constituent un violent poison, ils doivent avoir un titre parfaitement déterminé, et comme leur altérabilité est très-prompte, il est indis-

pensable de les analyser fréquemment, afin de connaître leur richesse en acide prussique, et par suite leur action médicale.

L'acide médicinal est formé de 1 partie d'acide pur et de 9 p. d'eau en poids. On doit conserver cette liqueur dans des flacons en verre noir; malgré cette précaution il s'altère assez rapidement.

Trois procédés principaux peuvent servir à doser l'acide cyanhydrique.

1° *Procédé de M. Liebig.* — On dissout 3 gr,13 d'azotate d'argent fondu dans 96 gr,87 d'eau distillée. D'autre part, on dissout 1 à 2 décigrammes de potasse dans quelques grammes d'eau, on verse dans ce liquide quelques gouttes d'eau salée, et on y ajoute un poids connu, 10 centigrammes par exemple, de l'acide à essayer. On a ainsi une dissolution de cyanure et de chlorure alcalins.

On verse alors dans ce liquide la solution titrée de nitrate d'argent placée dans une burette graduée : il se forme du cyanure d'argent insoluble, qui se dissout ensuite pour donner un cyanure soluble d'argent et de potassium, Ag Cy, K Cy. On continue à ajouter de l'argent jusqu'à ce qu'une goutte produise de nouveau un précipité qui est du chlorure d'argent. Comme on sait par la simple lecture ce que l'on a versé d'argent, et comme, d'autre part, 2 équivalents de cyanogène ou d'acide cyanhydrique correspondent à 1 équivalent d'argent employé, une proportion fait connaître la richesse du liquide en acide prussique. Il est indispensable de ne pas employer une quantité de potasse dépassant beaucoup la dose nécessaire pour saturer l'acide cyanhydrique, car le titre en est légèrement exagéré, et il l'est d'autant plus que la proportion d'alcali est plus considérable.

2° *Procédé de MM. Fordos et Gélis.* — Il a pour base l'action de l'iode sur le cyanure de potassium. Si l'on verse une solution alcoolique d'iode dans du cyanure de potassium dissous, elle se décolore tant que la dose d'iode n'atteint pas 2 équivalents pour 1 équivalent de cyanure :

$$K\,Cy + I^2 = K\,I + Cy\,I.$$

Ce procédé, fort exact pour les cyanures, laisse à désirer lorsqu'il s'agit des eaux distillées ou de l'acide prussique libre, ce qui tient probablement à l'instabilité de l'acide iodhydrique qui se forme; le dosage varie dans une même liqueur avec la quantité d'eau que l'on ajoute. On remédierait à cet inconvénient

en saturant l'acide, mais le procédé perd alors de sa simplicité.

Nous conseillerons d'employer le suivant.

Procédé de M. Buignet. — Voici les indications détaillées que donne cet habile savant. On choisit un petit ballon de verre à fond plat, que l'on place sur une feuille de papier blanc afin de rendre plus sensibles les changements de couleur : on y introduit $100^{c.c.}$ du liquide à essayer et on y ajoute un grand excès d'ammoniaque, $10^{c.c.}$ par exemple.

On prépare, d'un autre côté, une solution normale de sulfate de cuivre, en faisant dissoudre $23^{gr.},09$ de ce sel cristallisé et pur dans une quantité d'eau distillée suffisante pour faire un litre de dissolution. On en remplit une burette graduée dont chaque division correspond à un dixième de centimètre cube, et on la verse graduellement dans le liquide précédent tant qu'elle se décolore, ou du moins tant que le bleu céleste qui se forme au contact de l'ammoniaque disparaît par l'agitation. Dès qu'il ne disparaît plus, ce qui est le signe que tout l'acide cyanhydrique est transformé en sel soluble, on cesse de verser la liqueur normale, et on observe le nombre des divisions employées. Ce nombre est en rapport direct avec la quantité d'acide cyanhydrique qui existait dans l'eau distillée.

La composition de la liqueur normale est calculée de telle sorte que chaque division de la burette corresponde exactement à 1 milligramme d'acide cyanhydrique, d'où il résulte que s'il a fallu 76 divisions pour l'apparition permanente du bleu céleste dans 100 centimètres cubes d'eau de laurier cerise, c'est que ces 100 centimètres cubes contenaient 76 milligrammes d'acide cyanhydrique libre.

La théorie de cette opération est la suivante. L'auteur a reconnu que lorsqu'on verse du sulfate de cuivre dans de l'acide cyanhydrique ou dans un cyanure en présence de l'ammoniaque, le cuivre est absorbé pour faire un cyanure double indécomposable par l'ammoniaque :

$$Cu\,Cy,\,Az\,H^4\,Cy.$$

On a :

$$Cu\,O,\,S\,O^3 + 2\,(Az\,H^4\,Cy) = Az\,H^4\,O,\,S\,O^3 + Cu\,Cy,\,Az\,H^4\,Cy.$$

Le bleu céleste n'apparaît que lorsqu'on cesse d'avoir deux équivalents de cyanure alcalin pour un équivalent de sulfate de cuivre.

Si l'on veut que chaque division de la burette, c'est-à-dire

que chaque dixième de centimètre cube de solution normale corresponde à $0^{gr},001$ d'acide cyanhydrique, il faut que chacune d'elles renferme une quantité de sulfate de cuivre représentée par

$$0^{gr},001 \times \frac{124,7}{54} = 0,002309,$$

car 1 équiv. de sulfate de cuivre = 124,7, $CuO,SO^3 + 5\,HO$
2 » d'acide cyanhydrique = 54,0,
ce qui fait $23^{gr},09$ par litre.

L'opération n'exige que quelques minutes, et les titres sont très-concordants.

La présence de l'huile essentielle dans les eaux de laurier cerise et d'amandes amères ne gêne en rien la marche du procédé et ne lui enlève pas son exactitude. L'huile absorbe de l'ammoniaque, et la liqueur devient laiteuse par la formation d'une matière nommée l'hydrobenzamide; mais cette action est indépendante de celle que l'acide cyanhydrique éprouve.

115. **Action toxique.** — Quelques gouttes d'acide cyanhydrique pur, déposées sur la langue ou sur la membrane de l'œil d'un lapin ou d'un chien, le foudroient en quelques secondes. Les empoisonnements dans cette circonstance sont rares, mais l'eau d'amandes amères, les feuilles de laurier cerise, les cyanures alcalins, qui sont très-employés maintenant en photographie et dans l'électro-métallurgie, ont causé beaucoup d'empoisonnements.

Quand on fait respirer de l'acide pur à un animal, il tombe sans mouvement. Il se relève peu après, dans des convulsions tétaniques, puis il retombe immobile et rigide, et enfin il se refroidit et meurt en quelques secondes ou en quelques minutes.

Quand l'acide ou les cyanures ont été ingérés à faible dose, de violentes convulsions se déclarent, suivies d'une grande prostration. La respiration s'arrête à certains moments, dans d'autres elle est saccadée; le corps est froid et rigide, le pouls presque insensible; puis vient un coma profond qui amène la mort, à moins qu'un traitement énergique n'ait lieu.

On ne connaît pas de contrepoison proprement dit de l'acide prussique; cependant la respiration ménagée du chlore paraît produire de bons effets. On a recommandé des inhalations d'ammoniaque; mais comme le cyanhydrate d'ammoniaque est un sel très-vénéneux, son action ne peut pas être salutaire. On

a préconisé l'emploi du sulfate de fer légèrement alcalisé pour transformer l'acide cyanhydrique en bleu de Prusse. La respiration artificielle avec de l'oxygène pur produit, dit-on, de bons résultats. Le mode de traitement le plus actif consiste en de nombreuses ablutions d'eau fraîche, ou mieux d'eau glacée sur la tête et le long de la colonne vertébrale. Il convient aussi d'administrer des révulsifs intestinaux et de pratiquer une saignée.

Le cadavre présente une rigidité très-grande, qui se continue longtemps, le poumon est congestionné, le sang est épais, le cœur est distendu. Mais il est souvent fort difficile de tirer de ces symptômes des indices certains de l'empoisonnement par l'acide prussique, parce qu'ils se retrouvent à peu près les mêmes à la suite de certaines morts subites par épilepsie ou par apoplexie.

Recherche de l'acide cyanhydrique. — Si l'on doit opérer sur des matières organiques, il faut se hâter de les enfermer dans un vase, pour éviter la volatilisation de l'acide. On commence par s'assurer que ces matières ne contiennent pas de prussiate de potasse, sel non vénéneux, que l'on administre quelquefois en médicament. On reconnaîtra la présence de ce corps en ajoutant au liquide un sel de peroxyde de fer; il se produira du bleu de Prusse.

Lorsqu'on a constaté l'absence de ce sel on place les matières dans une cornue avec de l'eau et un acide, comme l'acide phosphorique ou l'acide tartrique, et on adapte à la cornue un tube à gaz plongeant dans un flacon laveur, entouré d'eau froide, renfermant une solution de nitrate d'argent; les vapeurs au sortir de ce flacon sont dirigées dans un tube à boules contenant aussi du sel d'argent.

On entretient le liquide de la cornue en ébullition légère sur un bain de sable. S'il y a de l'acide cyanhydrique, il se forme un précipité blanc de cyanure d'argent. On continue l'ébullition tant que l'on voit le précipité blanc de cyanure d'argent augmenter dans le flacon.

On réunit le précipité formé dans les deux vases, et on le lave, puis on s'assure que c'est bien du cyanure d'argent.

Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique froid, soluble dans l'acide bouillant. Chauffé dans un petit tube bouché, il dégage du cyanogène, qui allumé à l'ouverture du tube brûle avec la flamme pourpre caractéristique. On essayera de plus avec soin

tous les caractères donnés plus haut, de peur de confondre ce cyanure avec le chlorure d'argent, qui lui ressemble. On introduira une petite quantité de ce cyanure bien sec avec un poids d'iode un peu moindre que le sien dans un tube étroit de 20 à 25 centimètres de longueur, et on chauffera légèrement. Il se sublime de belles aiguilles blanches d'iodure de cyanogène, qu'on conserve très-bien en scellant le tube à la lampe; 1 milligramme de cyanure peut être reconnu par ce moyen, dû à MM. Henri fils et Humbert.

Schönbein a fait connaître un réactif très-sensible pour la recherche de l'acide prussique dans le sang. Si l'on mélange 50 gr. de sang de bœuf défibriné avec 450 gr. d'eau et 0gr,005 d'acide prussique, et qu'on ajoute à ce liquide une certaine quantité de bioxyde d'hydrogène, le mélange brunit très-fortement. On peut même ajouter à ce liquide une quantité d'eau sept fois aussi grande, de façon qu'il ne contienne plus que $\frac{1}{800000}$ d'acide prussique, et ce mélange brunit encore par l'addition de l'eau oxygénée.

M. Buchner a constaté dans un empoisonnement récent (comtesse Chorinsky) que ce procédé était d'une sensibilité beaucoup plus grande que tous les autres.

BORE ET SILICIUM.

Bo = 10,89.
Si = 14.

Bore amorphe, découvert par Gay Lussac et Thenard, et par Davy.
Silicium amorphe, découvert par Berzelius.
Bore cristallisé, découvert par MM. H. Deville et Wohler.
Silicium cristallisé, découvert par M. H. Deville.

Ces deux corps existent, comme le carbone, à l'état amorphe et à l'état cristallin. Ils donnent naissance à des acides vitrifiables, l'acide borique et l'acide silicique.

116. **Bore.** — Le bore amorphe se prépare en réduisant l'acide borique par le potassium ou le sodium dans un creuset rouge en présence du sel marin, et en reprenant la masse par l'eau.

Le bore cristallisé s'obtient en chauffant violemment de l'acide borique avec de l'aluminium, dans un creuset de charbon. Le bore réduit se dissout dans l'aluminium, et reste disséminé dans sa masse. On le sépare de l'aluminium et de quelques impuretés en les dissolvant au moyen de solutions d'acide chlorhydrique, d'acide fluorhydrique, et de soude caustique.

Le bore amorphe est une pourdre verdâtre, infusible, qui brûle très-facilement dans l'oxygène en donnant de l'acide borique. Il devient incandescent dans l'azote au rouge sombre en produisant des cristaux d'azoture de bore; c'est une des très-rares propriétés positives de l'azote. Le titane, corps que l'on doit placer à côté du bore dans une classification naturelle, prend également feu dans l'azote. La bore brûle plus aisément dans les composés gazeux de l'oxygène et de l'azote et dans l'air, parce qu'il s'unit à leurs deux éléments.

Le bore amorphe réduit les oxydes comme le charbon. Il attaque aussi les sulfures et les chlorures.

Le bore cristallisé possède une couleur jaune ou rouge. Sa densité est 2,69. Sa transparence, sa réfringence, et sa dureté sont comparables à celles du diamant. Il ne cristallise pas en cubes comme lui, mais dans le système tétragonal. Il renferme toujours 2 à 5 pour 100 de carbone. Ce diamant de bore est très-difficilement combustible, et il se gonfle avant de brûler comme le fait le diamant ordinaire. Il n'est attaqué que par les alcalis fondus.

Silicium. — Le silicium amorphe se prépare en fondant le fluosilicate de potasse avec le sodium.

Le silicium cristallisé s'obtient en jetant dans un creuset rouge 3 parties de fluosilicate de potasse, 1 partie de zinc, et 1 partie de sodium, et en chauffant au point où le zinc se volatilise. On trouve dans le creuset un culot de zinc contenant des cristaux de silicium que l'on isole en dissolvant le zinc dans l'acide chlorhydrique.

Le silicium amorphe est une poudre brune, fusible vers 1200 degrés. Il brûle facilement, et les solutions d'alcalis et d'acide fluorhydrique l'attaquent; fortement chauffé, il perd ces propriétés. Le silicium cristallise en octaèdres réguliers. Il est opaque, rougeâtre, métallique, moins dur que le carbone et le bore cristallisé. Sa densité est 2,49. Il ne brûle pas dans l'air, à moins qu'il ne soit mêlé à un carbonate alcalin. Le chlore l'attaque à chaud.

117. **Acide borique**, BoO^3. — Le sol des environs de Monte Rotondo en Toscane est crevassé, et il s'échappe de ces crevasses de la vapeur d'eau entraînant divers corps qui, arrivés à la surface, se dissolvent dans cette eau ou se dégagent. Parmi les premiers se trouve surtout de l'acide borique, et parmi les seconds de l'acide sulfhydrique.

M. de Larderel eut l'idée de régulariser cette condensation naturelle de l'acide borique en faisant rendre les gaz dans des

bassins glaisés disposés en gradins de façon que l'eau, arrivée au bassin inférieur, renfermât une proportion sensible d'acide borique.

Cette eau est alors évaporée dans de grandes cuves en plomb chauffées par les gaz chauds sortant du sol : l'acide borique cristallise. On le dessèche par le même moyen.

Cet acide est impur. On le redissout dans l'eau, on y ajoute un excès de carbonate de soude, et l'on fait cristalliser le borate de soude. Ce sel, appelé *borax*, est d'ailleurs beaucoup plus usité que l'acide borique. Pour en retirer l'acide borique pur, on dissout le borax dans 2 parties et demie d'eau bouillante, et on y verse de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que la liqueur colore le tournesol en rouge pelure d'oignon : l'acide borique cristallise par le refroidissement en belles écailles nacrées dont la formule est $BoO^3\ 3HO$.

Ce corps fond dans son eau de cristallisation, puis il se boursoufle, et enfin il fond en un verre transparent d'acide anhydre que l'on peut couler et tirer en fils.

Il n'est pas absolument fixe, car Ebelmen, ayant chauffé dans les fours à porcelaine de Sèvres, de l'alumine dissoute dans de l'acide borique, celui-ci s'évapora lentement, et l'alumine se déposa en cristaux semblables aux cristaux d'alumine naturelle. En introduisant dans ce mélange une proportion très-faible d'un oxyde colorant, il obtint des cristaux microscopiques d'alumine colorée ayant la composition, la couleur et la forme du rubis, de l'améthyste et de la topaze orientales.

L'acide borique dissous dans l'eau ou dans l'alcool est entraîné notablement par la distillation de ces liquides.

C'est un acide faible qui partage avec les alcalis la propriété de rougir la couleur jaune du curcuma, et qui communique le rouge vineux au tournesol. En raison de sa fixité, il chasse au rouge l'acide sulfurique de ses sels. L'acide borique, ou un borate mêlé à l'acide sulfurique, délayé dans de l'alcool, communique à celui-ci la propriété de brûler avec une flamme verte. Ce caractère et celui que donne le curcuma sont caractéristiques pour l'acide borique.

Le charbon et le chlore ne l'attaquent pas isolément, mais lorsque l'on dirige du chlore sur un mélange de charbon et d'acide borique, il distille une vapeur, liquéfiable à 17°, qui est le chlorure de bore,

$$BoO^3 + 3\,C + 3\,Cl = BoCl^3 + 3\,CO.$$

Ce corps est décomposable par l'eau,

$$Bo\,Cl^3 + 3\,H\,O = Bo\,O^3 + 3\,H\,Cl.$$

Le soufre seul n'attaque pas cet acide, mais le sulfure de carbone le change en sulfure $Bo\,S^3$. Ce sulfure est solide, décomposable par l'eau, et il est probable que c'est à sa décomposition dans le sol que l'on doit l'acide borique en Toscane.

Un mélange de 2 parties de fluorure de calcium, de 1 partie d'acide borique et de 10 parties d'acide sulfurique, légèrement chauffé, dégage du fluorure de bore $BoFl^3$; c'est le gaz le plus fumant que l'on connaisse; il se dissout dans l'eau en se décomposant.

On introduit aujourd'hui de l'acide borique dans certaines poteries. Il dissout les oxydes métalliques lorsqu'il est fondu, et le verre obtenu prend des couleurs souvent caractéristiques : le manganèse le teint en améthyste, le cobalt en bleu, le cuivre en vert bleu. On en imprègne la mèche des bougies; il sert à vitrifier les cendres de la matière brûlée.

118. **Acide silicique ou silice** SiO^2. — Ce corps est, avec le carbonate de chaux, la roche la plus commune de l'écorce du globe; il est la base des terrains primitifs formés par voie ignée. Il constitue le cristal de roche ou quartz hyalin, le grès, le silex, la pierre meulière, le sable siliceux, l'agate, l'opale. Il se sépare en flocons des Geysers d'Islande (sources jaillissantes).

Les micas, les feldspaths, les granites en contiennent des proportions considérables.

Le quartz cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Le quartz et les autres variétés cristallines de la silice ont 2,6 pour densité. Elles se dissolvent à peine dans les solutions alcalines bouillantes; l'acide fluorhydrique est le seul acide qui les attaque.

Le quartz fondu ou fortement calciné n'a plus que 2,21 de densité; il est alors soluble dans les solutions alcalines bouillantes. Pour préparer l'acide silicique hydraté on fond au rouge, dans un creuset en terre, 1 partie de verre pilé ou de sable avec 4 parties de carbonate de potasse. On maintient la masse en fusion pendant une demi-heure, et on la coule; il en résulte une matière vitreuse, qui est un mélange de silicate et de carbonate de potasse, qu'on traite par l'eau; la solution obtenue était appelée autrefois la *liqueur des cailloux*. Lorsque l'on y verse un acide, il se précipite de la silice, sous forme

de flocons gélatineux, qui, desséchés dans le vide, ont pour formule :

$$3\,SiO^2,\,2\,HO.$$

Si l'on verse dans un acide étendu une solution de silicate très-étendue aussi, la silice reste en solution, et on doit tenir compte de cette propriété dans les analyses. Il faut évaporer la liqueur à sec et reprendre le résidu par de l'eau acide. La silice se trouve en dissolution dans les eaux naturelles, vraisemblablement à la faveur de l'acide carbonique qu'elles renferment.

De Senarmont a réussi à reproduire les cristaux de quartz en chauffant sous pression une dissolution mixte de silicate et de carbonate de soude avec du réalgar (sulfure d'arsenic).

La silice fond au feu de forge. Le chlore, le soufre et le charbon isolés sont sans action sur elle, mais le chlore et le charbon, ou le soufre et le charbon (sulfure de carbone), l'attaquent :

$$SiO^2 + 2\,Cl + 2\,C = SiCl^2 + 2\,CO,$$
$$SiO^2 + 2\,S + 2\,C = SiS^2 + 2\,CO.$$

Le chlorure est un liquide bouillant à 59°. Le sulfure forme des aiguilles volatiles au rouge. Tous deux se décomposent en présence de l'eau,

$$SiCl^2 + 2\,HO = SiO^2 + 2\,HCl,$$
$$SiS^2 + 2\,HO = SiO^2 + 2\,HS.$$

Lorsque l'on chauffe dans un ballon 1 partie de spath fluor, 1 partie de verre pilé ou de sable, et 6 à 8 parties d'acide sulfurique concentré, il se dégage un gaz très-fumant qui est le fluorure de silicium $SiFl^2$.

Si l'on recueille ce gaz dans l'eau, le tube abducteur est rapidement obstrué par un dépôt de silice produit en vertu de la réaction suivante :

$$3\,SiFl^2 + 2\,HO = \underbrace{SiO^2}_{\text{insoluble.}} + \underbrace{2\,(SiFl^2, HFl)}_{\text{acide hydrofluosilicique soluble.}}.$$

Aussi doit-on placer du mercure dans le vase où est l'eau, et

faire plonger le bout du tube dans ce métal (*fig.* 89). L'eau se trouble abondamment par le dépôt de silice. Si on la recueille sur un filtre, il coule une liqueur très-acide; cette acidité est due à l'acide hydrofluosilicique, $SiFl^2$, HFl. Ce corps fournit avec la potasse et la baryte des sels insolubles.

Fig. 89.

La silice attaque les métaux en présence du charbon: les creusets de platine sont rapidement perforés en raison de cette circonstance.

La silice est un acide très-faible à la température ordinaire, car il ne décompose pas les carbonates. Mais, en raison de sa fixité, il décompose à une température élevée les sulfates eux-mêmes.

La silice n'est attaquée que par les alcalis en solution concentrée et bouillante, par leurs carbonates fondus et par l'acide fluorhydrique.

CLASSIFICATION NATURELLE DES MÉTALLOÏDES, D'APRÈS M. DUMAS.

PREMIÈRE FAMILLE.

Un volume (un équivalent) de chacun d'eux fournit avec *deux* volumes (un équivalent) d'hydrogène, *deux* volumes (un équivalent) d'un acide faible.

SYMBOLE.	O	S	Se	Te
Équivalent en volumes..	1v	1v	1v	1v
Équivalent en poids.....	8	16	39,75	64,50
Densité à l'état solide...	Inconnue.	2,00	4,80	6,25
Densité de vapeur.....	1,105	2,22	5,60	8,90
Point de fusion.....	Inconnu.	vers 110°	vers 217°	vers 350°
Point d'ébullition..	Inconnu.	vers 440°	vers 700°	Rouge vif.
Etat physique et couleur.	Gaz incolore.	Solide terne jaune citron.	Solide rouge brun.	Solide gris métallique.
Affinité pour les métaux.	Forte et décroissante du premier au dernier.			

DEUXIÈME FAMILLE.

lumes (un équivalent) de chacun d'eux fournissent avec *deux* volumes
ivalent) d'hydrogène, *quatre* volumes (un équivalent) d'acide puissant.

SYMBOLE.	Fl	Cl.	Br	I
nt en volumes..	Inconnu.	2v	2v	2v
nt en poids.....	19	35,5	80	127
à l'état ordinaire.	Inconnue.	(liq.) 1,33	(liquide) 3	(solide) 5
de vapeur.....	»	2,4	5,4	8,7
ébullition.....	»	— 50°	63°	175°
ique et couleur.	»	Gaz jaune verdâtre.	Liquide rouge.	Solide gris, vapeur violette, aspect métallique.
pour les métaux.	Forte et décroissante du 1er au dernier.			
pour l'oxygène.	Faible et croissante du 1er au dernier.			

TROISIÈME FAMILLE.

lumes (un équivalent) d'azote ou *un* volume (un équivalent) des autres
ssent avec *six* volumes d'hydrogène, *quatre* volumes (un équivalent)
base, (forte dans le cas de l'azote, très-faible s'il s'agit des autres).

SYMBOLE.	Az	Ph	As	Sb
nt en volumes..	2v	1v	1v	Inconnue.
nt en poids.....	14	31	75	122
à l'état solide...	Inconnue.	1,83	5,75	6,8
de vapeur.....	0,972	4,32	10,3	Inconnue.
fusion.....	»	44°	Vers le rouge.	»
ébullition.....	»	290°	Presque au rouge.	»
ique et couleur.	Gaz incolore.	Solide blanc ou rouge.	Solide gris métallique.	Métallique.
générales.....	Moyennes, décroissantes du premier au dernier.			

rbone, le bore et le silicium présentent quelques ana-
ue nous avons fait ressortir.
rogène possède, comme nous l'avons établi, plutôt les
tés des métaux que celles des métalloïdes.
dans chaque *famille un corps*, le premier de la famille,
peut être séparé des autres, mais qui s'en écarte plus que

les autres ne s'éloignent entre eux. Ce sont l'oxygène, le fluo l'azote et le carbone.

Ces corps, réunis à l'hydrogène, paraissent jouer dans la natu un rôle plus important que les autres. Ainsi l'oxygène et l'h drogène réunis forment l'eau ; l'oxygène et l'azote constitu l'air ; l'oxygène et le carbone produisent l'acide carbonique. trois éléments combinés à l'hydrogène sont les principes végétaux et des animaux. Enfin, le fluor paraît être l'agent moyen duquel les minéraux ont pénétré de l'intérieur du sol d les filons.

Nous avons placé en tête des tableaux précédents la consti tion des composés hydrogénés, parce que ce sont ces corps forment le caractère de plus grande valeur dans cette class cation. Nous voyons que

1	atome de chlore sature	1	atome d'hydrogène.		
1	— d'oxygène sature	2	atomes	—	
1	— d'azote —	3	—	—	
1	— de carbone —	4	—	—	

On exprime ce fait dans la théorie atomique en disant que

Le chlore et les corps de sa famille sont			monoatomiques.
L'oxygène	—	—	diatomiques.
L'azote	—	—	triatomiques.
Le carbone est un corps.....			tétratomique.
Un corps monoatomique se représente par le symbole			R'
— diatomique	—	—	R''
— triatomique	—	—	R'''
— tétratomique	—	—	R''''

Les métalloïdes appartiennent donc à quatre types spéci Rappelons que

O (équivalent)	= 8
O (atome)	= 16
S (équivalent)	= 16
S (atome)	= 32
C (équivalent)	= 6
C (atome)	= 12

DEUXIÈME PARTIE.

MÉTAUX.

119. **Propriétés physiques.** — Le tableau (pages 260-261) résume leurs principales propriétés physiques.

Les métaux sont colorés; la teinte que nous leur voyons est beaucoup plus faible que leur couleur propre; elle est singulièrement atténuée par la grande quantité de lumière blanche qui arrive à notre œil sans avoir été décomposée par son passage sur le métal. En effet, si l'on fait subir plusieurs réflexions successives à de la lumière dans un tube en argent, la couleur de ce métal paraît jaune, celle de l'or est rouge, celle du zinc indigo, etc.

Les métaux sont opaques, si ce n'est l'or, le cuivre et l'argent amenés à l'état de feuilles minces par le battage, et encore s'ils laissent passer la lumière, il faut peut-être l'attribuer à des déchirures dans le métal. Les métaux à l'état pulvérulent sont ternes; ils apparaissent avec leur éclat si on les frotte avec un corps dur.

Ils sont susceptibles de cristalliser. On obtient ces cristaux par fusion (7). Le plus souvent ils affectent la forme cubique.

L'odeur que certains métaux, l'étain, le cuivre, exhalent par le frottement entre les doigts, paraît être due à un commencement d'oxydation qui développe de l'ozône.

État naturel. — L'or, l'argent, le platine, le cuivre, le bismuth se rencontrent à l'état natif. Le mercure, le plomb, l'argent, le cuivre, le fer se trouvent à l'état de sulfures. Le zinc, le fer, l'étain existent à l'état d'oxydes.

120. **Propriétés chimiques.** — Les métaux sont caractérisés par une affinité assez forte pour les métalloïdes très-électronégatifs, comme le chlore, le soufre, et l'oxygène.

En général, les chlorures sont volatils, ce qui faisait dire autrefois que le chlore donne des ailes aux métaux. Le potassium prend feu spontanément dans le chlore. Le fer, le cuivre, l'argent

DENSITÉ. L'eau est prise pour unité.		MALLÉABILITÉ. Les corps sont d'autant plus malléables qu'ils sont susceptibles de se réduire en feuilles plus minces sous le laminoir ou le marteau. Ordre de malléabilité décroissante.		DUCTILITÉ. Les corps sont d'autant plus ductiles qu'ils sont susceptibles de fournir des fils plus fins quand on les passe à la filière. Ordre de ductilité décroissante.		TÉNACITÉ. La ténacité est la propriété qu'ont les corps de résister plus ou moins à la rupture. Nombre de kilogr. nécessaire pour rompre un fil de 2 millim. de diamètre.	
Platine fondu. . . .	21,15	Or.		Or.		Fer.	250
Or fondu.	19,25	Argent.		Argent.		Cuivre. . . .	157
Mercure solide. .	14,40	Aluminium.		Platine.		Platine. . . .	135
Mercure liquide .	13,59	Cuivre.		Aluminium.		Argent. . . .	95
Plomb fondu . . .	11,35	Étain.		Fer.		Or	66
Argent fondu. . .	10,40	Platine.		Cuivre.		Zinc	42
Cuivre fondu . . .	8,80	Plomb.		Zinc.		Étain.	19
Cadmium fondu. . .	8,60	Zinc.		Étain.		Plomb	1
Fer en barres. . .	7,78	Fer.		Plomb.			
Étain fondu . . .	7,30						
Zinc fondu	6,86						
Antimoine.	6,71						
Aluminium fondu .	2,56						
Sodium	0,97						
Potassium.	0,86						
Lithium	0,59						

CAPACITÉ CALORIFIQUE. Si la quantité de chaleur qu'il faut donner à un corps pour élever sa température de 0° à 1°.	DURETÉ. C'est la facilité avec laquelle un corps raye les autres ou est rayé par eux.	FUSIBILITÉ. Le point de fusion des corps suivants est :	VOLATILITÉ. Le point d'ébullition des corps suivants est :
. . . 0,118	Chrome . . rayent le verre.	Mercure à — 39°.	Mercure à + 360°.
. . . 0,0955	Manganèse. rayent le verre.	Potassium + 62°,5.	Potassium au rouge.
re . . 0,0934	Fer.	Sodium + 96°.	Sodium au rouge.
ent. . 0,067	Nickel . . . soint rayés par le verre, rayent le spath d'Islande.	Étain + 228°.	Cadmium vers 750°.
ure. 0,033	Cobalt . . . soint rayés par le verre, rayent le spath d'Islande.	Bismuth + 264°.	Zinc vers 900°.
ime. . 0,032	Antimoine. soint rayés par le verre, rayent le spath d'Islande.	Plomb + 335°.	Magnésium vers 1000°.
. . . 0,032	Zinc . . . . soint rayés par le verre, rayent le spath d'Islande.	Cadmium + 360°.	Les autres ne peuvent pas être distillés, mais tous ont pu être volatilisés.
ab . . 0,031	Platine. . .	Zinc + 410°.	
	Cuivre . . . soint rayés par le spath.	Antimoine vers 650°.	
	Or . . . . . soint rayés par le spath.	Aluminium au rouge.	
	Argent. . . soint rayés par le spath.	Argent vers 1000°.	
	Bismuth . soint rayés par le spath.	Or vers 1050°.	
	Étain. . . . soint rayés par le spath.	Cuivre vers 1150°.	
	Plomb - rayé par l'ongle.	Fonte vers 1250°.	
	Potassium. se pétrissent sous les doigts.	Fer vers 1350°.	
	Sodium. se pétrissent sous les doigts.	Platine vers 1500°.	
	Mercure liquide.		

s'y enflamment à une température peu élevée. L'or lui-même est attaqué par l'eau régale.

Le soufre a été nommé par les anciens le minéralisateur des métaux parce que un grand nombre des minerais des métaux sont formés par leurs sulfures. Le soufre, légèrement chauffé avec du cuivre, s'y combine avec incandescence; avec le mercure il y a une véritable explosion.

Tous les métaux, sauf quelques-uns, que l'on appelle *métaux précieux*, s'oxydent directement. Les causes qui rendent le contact plus parfait facilitent l'oxydation. Ainsi, l'oxydation est rapide lorsque le métal est volatil comme le zinc, parce que la surface de ce métal reste toujours parfaitement décapée; quand l'oxyde est volatil comme celui d'antimoine; ou encore lorsque le métal est très-divisé ou poreux. La présence de l'eau active l'oxydation, soit parce que ce liquide dissout l'oxyde au fur et à mesure de sa production, comme dans le cas du potassium, soit parce que l'oxygène, dissous dans l'eau, agit à l'état naissant, ou bien encore parce que l'acide carbonique dissous dans l'eau tend à former un sel avec l'oxyde; c'est ce qui arrive avec le fer: son oxydation, nulle dans l'oxygène sec, est au contraire très-rapide dans l'air humide. L'eau se décompose aussi dans le cas de ce métal, car la rouille obtenue contient de petites quantités d'ammoniaque dont l'azote provient de l'air, et l'hydrogène de l'eau.

L'ozône oxyde l'argent et le mercure sur lesquels l'oxygène ordinaire est sans action. Les métaux, sauf les métaux précieux, décomposent l'eau; la température de cette destruction est variable.

Les acides favorisent la décomposition de l'eau par les métaux, et par suite leur oxydation si le produit formé est une base; c'est sur ce fait que repose le mode ordinaire de préparation de l'hydrogène.

L'inverse arrive si l'oxyde est acide; les alcalis favorisent la décomposition de l'eau par le métal : l'étain est dans ce cas.

L'oxydation des métaux se produit encore en les traitant par certains réactifs très-oxygénés: le nitre, l'acide nitrique sont les deux principaux.

On préviendra l'oxydation des métaux soit en les enduisant de vernis, soit en les recouvrant d'un métal protecteur; le fer, par exemple, est préservé de l'oxydation par une couche de zinc (*fer galvanisé*) ou par une couche d'étain (*fer blanc*).

121. **Classification des métaux.** — On n'est pas encore

arrivé à une classification naturelle des métaux, et l'on fait usage d'une classification artificielle, due à Thenard, qui repose exclusivement sur l'oxydabilité de ces corps. Elle contient six classes. La sixième renferme les métaux précieux, caractérisés par ce fait qu'ils ne décomposent pas l'eau et que leurs oxydes sont réductibles par la chaleur seule. Les métaux des cinq autres sections décomposent l'eau.

1re *section.* — Métaux décomposant l'eau dès la température ordinaire:

Potassium, Sodium, Lithium, Rubidium, Cœsium, Thallium.	Métaux alcalins.
Barium, Strontium, Calcium.	Métaux alcalino-terreux.

2e *section.* — Métaux décomposant l'eau vers 100° :

Magnésium, Aluminium, Glucinium, Manganèse,	Métaux terreux.

et plusieurs métaux mal connus, l'yttrium, le thorium, le cérium, le lanthane, le didyme, l'erbium et le therbium.

Disons de suite que l'aluminium et le glucinium, métaux mal connus à l'époque où Thenard établit cette classification, doivent en être écartés, car ils ne décomposent pas l'eau vers 100 degrés.

3e *section.* — Métaux décomposant l'eau vers le rouge sombre ou à froid en présence des acides étendus:

Zinc,
Fer,
Chrome,
Nickel,
Cobalt,
Cadmium,
Vanadium,
Uranium.

4e *section.* — Métaux décomposant l'eau à une température

plus élevée que les précédents et ne la décomposant pas en présence des acides. Ils la décomposent en présence des alcalis :

Étain,
Antimoine,

et plusieurs autres métaux moins connus, le molybdène, le tungstène, le tantale, le titane, l'osmium, le pelopium et le niobium.

5e *section*. — Métaux ne décomposant l'eau qu'avec difficulté aux températures les plus élevées; ne la décomposant ni en présence des acides ni en présence des bases :

Bismuth,
Plomb,
Cuivre.

6e *section*. — Métaux ne décomposant pas l'eau et dont les oxydes sont réductibles par la chaleur seule :

Mercure,
Argent,
Or,
Platine,

et certains métaux qui se trouvent dans la mine de platine : le ruthénium, le rhodium, l'iridium et le palladium.

Cette classification est tout à fait artificielle, car elle n'a pour base qu'une seule propriété des métaux, mais comme cette propriété, leur oxydabilité, est de beaucoup la plus importante, cette classification a rendu et rend encore des services. Seulement on ne peut laisser l'aluminium et le glucinium à la place qu'ils occupent, parce que ces métaux sont aussi peu oxydables à l'air que l'argent. On ne peut pas les ranger dans la sixième section parce que leur oxyde est irréductible par la chaleur. M. H. Deville a proposé de créer une septième section dans laquelle plusieurs métaux mal connus semblent devoir être placés, section caractérisée par l'inoxydabilité directe du métal, et la non-réductibilité de leur oxyde sous l'influence de la chaleur.

122. M. Wurtz, dans des conférences pleines d'intérêt faites récemment à la Société chimique de Paris sur la théorie atomique, a jeté les bases d'une classification naturelle des métaux; mais, il le reconnaît lui-même, l'application de ce principe présente des difficultés dont la solution est encore à trouver.

Le potassium, les métaux alcalins, et l'argent sont, comme

l'hydrogène, incapables de fixer au delà de 1 équivalent de chlore, de brome et d'iode. Leurs oxydes sont analogues à l'eau, car ils sont formés de 1 atome d'oxygène pour 2 atomes de métal; leurs sulfures correspondent à l'acide sulfhydrique; leurs sels aux acides. Puisque ces métaux remplacent l'hydrogène, atome à atome, on leur donne le nom de métaux *monoatomiques*.

Il est d'autres métaux dont l'atome remplace 2 atomes d'hydrogène, car il se combine à 2 atomes de chlore et à 1 atome d'oxygène : ce seront des métaux *diatomiques*. Beaucoup étant dans ce cas, on peut en former plusieurs classes; l'une renferme le barium, le strontium, le calcium et le plomb. Si on ne considérait que les oxydes de ces métaux, on serait porté à les croire tétratomiques, car ils forment tous des bioxydes, et dans ces bioxydes un atome du métal est uni a 2 atomes d'oxygène, mais cette conclusion n'est pas vérifiée par l'action du chlore parce qu'on ne connaît qu'un chlorure de ces métaux, et il ne renferme pour 1 atome de métal que 2 atomes de chlore.

Le magnésium, le zinc, le cobalt, le nickel, le cuivre, formeraient un deuxième groupe de métaux diatomiques.

On considère le bismuth et l'or comme triatomiques parce que leurs chlorures sont $Bi\,Cl^3$, $Au\,Cl^3$.

L'étain, le titane et le zirconium sont considérés comme tétratomiques, parce que 1 atome de ces corps s'unit à 4 atomes de chlore, c'est-à-dire remplace 4 atomes d'hydrogène.

Le fer (Fe^2, ferricum), le manganèse, l'aluminium, le chrome, sont hexatomiques : 2 atomes de ces corps s'unissent à 6 atomes de chlore.

On voit en résumé, et M. Dumas l'avait pressenti depuis longtemps, que ces données, encore fort incomplètes, reposent surtout sur les formules des chlorures que l'on peut déterminer avec plus de certitude que les formules des autres composés métalliques, parce qu'ils sont généralement volatils.

Je dois ajouter que depuis fort longtemps on a été frappé des ressemblances de l'argent avec le potassium, du plomb avec le barium, du fer avec le chrome, de l'aluminium et du manganèse, etc., et que M. Fremy à l'école Polytechnique, M. Deville à la Sorbonne et moi-même à l'école de Pharmacie, insistons sur ces ressemblances, et sur la classification naturelle qui en découle, et que l'état de la science ne permet pas de formuler d'une manière précise.

ALLIAGES.

123. On donne ce nom aux composés des métaux. Le zinc, le fer, le cuivre, le plomb, l'étain, le platine et l'aluminium sont les seuls métaux qu'on emploie à l'état isolé. Aussi la découverte d'un alliage peut-elle être plus importante pour l'industrie que celle d'un nouveau métal.

Les alliages ne sont pas de simples mélanges, car leurs propriétés ne sont pas la moyenne de celles de leurs générateurs; ainsi, les alliages sont d'ordinaire moins malléables, moins ductiles, et plus tenaces que les métaux qui les forment.

Leur densité est également plus forte ou plus faible que la moyenne. Leur fusibilité est d'ordinaire plus grande : l'alliage de Darcet formé de

5	parties	de plomb fondant à	335°,
8	—	de bismuth —	260°,
4	—	d'étain —	228°,

fond lorsqu'on le jette dans l'eau bouillante ou qu'on le suspend par un fil dans le col d'un ballon renfermant de l'eau en ébullition.

Les métaux éloignés les uns des autres par leurs propriétés s'unissent en dégageant de la chaleur; c'est ce qui arrive lorsqu'on jette du potassium dans du mercure légèrement chauffé. De plus, on connaît beaucoup d'alliages cristallisés. Néanmoins ce sont des combinaisons très-faibles.

On peut dire que les alliages sont d'ordinaire formés par diverses combinaisons dissoutes dans un excès de métal. Laissez, par exemple, refroidir lentement un alliage fondu de plomb, d'étain et de bismuth, et vous verrez se séparer des cristaux. Décantez le liquide, vous verrez peu après de nouveaux cristaux se reformer. On tire parti dans les arts de cette séparation, appelée *liquation*, pour isoler certains métaux ou certains alliages.

Une séparation analogue se fait dans les alliages lorsqu'on les maintient solides à une température inférieure de quelques degrés à leur point de fusion; il s'écoule un alliage plus fusible, et il reste un squelette moins fusible que l'alliage primitif.

Les caractères chimiques des alliages sont différents de ceux de leurs générateurs. Si un alliage est formé de deux métaux dont l'un est électronégatif et l'autre électropositif, cet alliage sera plus oxydable que les métaux isolés. Ainsi, l'alliage de

1 partie d'étain et de 3 parties de plomb prend feu facilement lorsqu'on le chauffe, et il continue à brûler ; il se forme un véritable sel, le stannate de plomb.

Les alliages se préparent en fondant les métaux ensemble, soit dans un creuset, soit dans un four à réverbère. Si l'un des métaux est volatil, on ne l'introduit qu'au moment de la coulée.

OXYDES.

124. **État naturel.** — On en rencontre beaucoup dans la nature. Ils sont souvent cristallisés : tels sont le peroxyde de fer, les oxydes du manganèse, l'acide stannique.

Préparation. — 1° Les oxydes de zinc, de cuivre, de plomb, ZnO, CuO, PbO, s'obtiennent en grillant les métaux, c'est-à-dire en les oxydant à l'air.

La faculté d'oxydation directe est très-variable. Le potassium est le seul métal qui s'oxyde à froid dans l'air sec. Les métaux précieux sont inoxydables directement. La chaleur dégagée dans l'oxydation est très-variable; dans certains cas elle produit une vive incandescence.

2° L'oxydation de l'étain, du cuivre par l'acide azotique fournit l'acide stannique SnO^2.

3° La calcination du carbonate de chaux CaO, CO^2 fournit la chaux.

4° Tous les oxydes insolubles anhydres ou hydratés peuvent être obtenus en versant une base soluble dans un sel de cet oxyde.

$$AgO, AzO^5 + KOHO = AgO + KO, AzO^5 + HO.$$
$$CuO, SO^3 + KOHO = CuOHO + KO, SO^3.$$

Quelquefois l'oxyde précipité se dissout dans un excès de la base précipitante : l'oxyde de zinc se dissout dans la potasse, l'oxyde de cuivre dans l'ammoniaque.

5° L'eau oxygénée sert à produire certains suroxydes, et comme il est constaté maintenant qu'elle se forme dans beaucoup de circonstances, peut-être joue-t-elle un rôle important dans l'oxydation du fer et des métaux en présence de l'air humide.

125. **Propriétés.** — Les oxydes sont des corps solides, ternes, conduisant mal la chaleur et l'électricité.

La solubilité des oxydes dans l'eau décroît à partir du potassium; ainsi les alcalis sont déliquescents; les oxydes alcalino-

terreux sont encore notablement solubles, la magnésie l'est à peine, les autres sont insolubles ou à peu près.

Les oxydes solubles ont une saveur âcre. L'acide osmique est seul odorant. Beaucoup d'oxydes sont colorés; la teinte de l'hydrate n'est pas la même que celle de l'oxyde anhydre; la couleur varie souvent aussi avec la nature des corps précipitants et avec la température.

La chaleur ne ramène à l'état métallique que les oxydes des métaux de la 6e section, mais beaucoup de suroxydes sont réduits à l'état de protoxyde par cet agent.

Tous les oxydes sont susceptibles de fondre, sauf la chaux et la magnésie, mais le point de fusion est très-variable.

Ils sont décomposés par le courant électrique, sauf l'alumine et quelques autres.

L'oxygène suroxyde la baryte et certains autres oxydes inférieurs.

Le soufre attaque tous les oxydes à l'exception de l'alumine et de l'oxyde de chrome. Il se forme du sulfure et du sulfate si ce sel est indécomposable par la chaleur, ou bien du sulfure, de l'oxyde et de l'acide sulfureux.

Le phosphore agit d'une façon analogue.

Le chlore décompose les oxydes, sauf l'alumine et l'oxyde de chrome. La température de décomposition est très-élevée dans certains cas.

Lorsque l'eau est en présence, l'action du chlore est singulièrement facilitée : si l'oxyde est une base forte, il se produit un chlorure et un hypochlorite, quand la liqueur est froide et étendue,

$$2\,KO + 2\,Cl = KCl + KO,ClO;$$

il se forme un chlorure et un chlorate lorsque l'on opère en présence de la chaleur ou dans des liqueurs concentrées,

$$6\,KO + 6\,Cl = 5\,KCl + KO,ClO^5.$$

Lorsque l'oxyde n'est pas une base forte et qu'il est oxydable, on obtient un suroxyde :

$$Cl + 2\,FeO + HO = Fe^2O^3 + HCl.$$

Le charbon réduit tous les oxydes métalliques, sauf l'oxyde de chrome, l'alumine et les oxydes alcalino-terreux.

On opère ces réductions en chauffant l'oxyde dans un creuset avec un excès de poussier de charbon. Si la réduction est diffi-

cile *on brasque* le creuset. A cet effet, on fait une pâte épaisse avec du charbon en poudre et de l'eau : c'est la *brasque*. On en place une petite quantité dans le fond d'un creuset, et on le tasse fortement. On pose sur ce charbon un moule en bois et on comprime fortement la brasque entre le creuset et ce moule. On obtient par ce moyen, lorsque le moule est retiré, une petite cavité dans une masse de charbon, et l'on comprend que l'oxyde placé dans cette cavité soit dans d'excellentes conditions pour être réduit.

L'hydrogène se comporte comme le charbon; il est moins réducteur que le charbon, car il ne ramène pas les alcalis à l'état métallique comme le fait le charbon. La réduction des oxydes par l'hydrogène s'opère dans un tube en terre, ou dans une boule soufflée dans un tube en verre si l'action n'exige qu'une température peu élevée.

La réduction du peroxyde de fer s'opère à une basse température. Lorsque l'oxyde est très-divisé et qu'on enferme le fer obtenu, dans le tube même où il s'est produit, en scellant à la lampe ce tube rempli d'hydrogène, le fer est pyrophorique, c'est-à-dire il prend feu lorsqu'on casse la pointe et qu'on fait écouler le fer dans l'air.

Nous avons vu que le charbon et le chlore étaient inaptes à détruire l'alumine; si leurs deux actions s'ajoutent, la décomposition a lieu :

$$Al^2O^3 + 3\,Cl + 3\,C = 3\,CO + Al^2Cl^3.$$

A cet effet on fait un mélange intime de charbon et d'oxyde, et on le calcine au rouge dans une cornue tubulée en grès ou dans un tube de porcelaine dans lequel arrive un courant de chlore sec. Le chlorure formé est condensé dans un récipient disposé à l'autre extrémité du tube.

L'eau réagit sur les oxydes pour donner des hydrates. L'action est d'autant plus vive, et la stabilité de l'hydrate est d'autant plus forte, que l'oxyde appartient à un métal plus rapproché du potassium : la potasse, la soude, la baryte hydratées sont indécomposables; la chaux éteinte se détruit au rouge. Jetez de l'eau sur de la baryte ou sur de la chaux, des torrents de vapeur d'eau se dégageront aussitôt.

Versez de la potasse dans un sel de cuivre, il se formera un précipité bleu d'oxyde de cuivre hydraté, mais il est si peu stable que si vous chauffez la liqueur, la masse noircira parce que l'hydrate se change en oxyde.

126. **Classification des oxydes.** — Un grand nombre d'oxydes métalliques jouent le rôle de *bases*; ils sont représentés par la formule RO ou R^2O. Les plus énergiques sont les oxydes alcalins; la basicité des oxydes alcalino-terreux est moindre; on classerait ensuite par ordre de basicité la magnésie et l'oxyde d'argent; enfin viendraient les autres oxydes métalliques.

Il est des oxydes, dont la formule générale est R^2O^3, qui s'unissent aussi aux acides et qui, par conséquent, peuvent être classés parmi les bases. Mais ces sesquioxydes ont aussi la propriété de s'unir aux bases; ils sont donc à la limite, et on leur a donné le nom d'oxydes *indifférents*. Exemple, l'alumine Al^2O^3.

Ces oxydes indifférents se combinent aux protoxydes des mêmes métaux, et forment de véritables sels que l'on appelle oxydes *salins* : tel est l'oxyde magnétique du fer, Fe^3O^4, dont il est rationnel d'écrire la formule,

$$Fe\,O,\ Fe^2O^3.$$

Il est d'autres oxydes qui ont les caractères des acides parfaitement accusés : tels sont

l'acide stannique..... $Sn\,O^2$;
l'acide chromique..... $Cr\,O^3$;
l'acide permanganique Mn^2O^7.

Le simple aperçu de ces formules montre que l'acidité croît avec la proportion d'oxygène; les bases sont les oxydes inférieurs, les acides sont les oxydes supérieurs.

Il est des bioxydes qui ne se comportent ni comme des acides, ni comme des bases, ni comme des sels. Tels sont les composés,

$$Mn\,O^2$$
$$Ba\,O^2.$$

On les a nommés oxydes *singuliers*; leurs caractères sont variables d'une espèce à l'autre.

SULFURES MÉTALLIQUES.

127. **État naturel. Préparation.** — Les sulfures sont très-communs dans la nature; aussi sont-ils les minerais les plus ordinaires des métaux. Tels sont les sulfures d'argent, de mercure (*cinabre*), de plomb (*galène*), de zinc (*blende*).

1° On prépare les sulfures par voie directe. L'action du soufre sur les métaux est énergique lorsque la température est conve-

nable. Nous avons vu le cuivre brûler dans le chlore. Jetez dans un creuset bien rouge du soufre et suspendez des barres de fer rougies au feu à l'ouverture du creuset, et vous verrez la barre fondre en se sulfurant.

L'eau favorise la réaction. Faites une pâte épaisse avec 2 p. de limaille de fer, 1 p. de fleur de soufre et de l'eau tiède, puis abandonnez ce mélange dans un flacon. Au bout de 15 à 20 minutes, un violent dégagement de vapeur d'eau manifestera l'énergie de la réaction : cette expérience est désignée sous le nom de *volcan de Lémery*.

2° On prépare certains sulfures en calcinant les sulfates avec du charbon en poudre dans un creuset en terre :

$$Ba\,O,S\,O^3 + 4\,C = 4\,C\,O + Ba\,S.$$

3° Lorsqu'on fait passer un courant de gaz sulfhydrique dans une solution alcaline, il se forme un sulfhydrate de sulfure ou un sulfure suivant la proportion :

$$K\,O,H\,O + 2\,H\,S = K\,S,H\,S + 2\,H\,O,$$
$$K\,S,H\,S + K\,O,H\,O = 2\,K\,S + 2\,H\,O.$$

4° Les sulfures des métaux des quatre dernières sections sont insolubles dans l'eau ; on les produit en versant dans un sel de ces métaux un sulfure alcalin dissous, ou simplement de l'acide sulfhydrique si c'est un métal des trois dernières sections.

Propriétés. — Les sulfures ont l'apparence et les propriétés physiques générales des oxydes. Cependant le bisulfure d'étain (or mussif) et le sulfure d'argent sont bons conducteurs.

Les sulfures des métaux de la première section sont seuls solubles.

La couleur des sulfures est souvent caractéristique pour les métaux.

La chaleur ne ramène à l'état métallique que les sulfures d'or et de platine, mais elle réduit partiellement divers polysulfures. La chaleur fond la plupart de ces corps ; elle en volatilise quelques-uns (les sulfures d'étain, de mercure) ; elle modifie la couleur de certains d'entre eux.

L'oxygène attaque les sulfures à une température convenable. Il se forme du sulfate. Chauffez dans un têt du bisulfure de fer (*pyrite*), et reprenez par l'eau, vous aurez une dissolution de sulfate de fer (*vitriol vert*).

Ne chauffez pas trop fort, car si le sulfate est décomposable,

— et presque tous le sont —, vous obtiendrez de l'acide sulfureux et de l'oxyde,

$$2(FeO, SO^3) = Fe^2O^3 + SO^2 + SO^3,$$

ou même du métal si l'oxyde est lui-même décomposable.

L'eau facilite considérablement cette oxydation. Certaines pyrites de fer humectées prennent feu spontanément dans l'air.

Le chlore attaque tous les sulfures et fournit des chlorures métalliques.

L'hydrogène réduit le sulfure de mercure et quelques autres. L'expérience se fait comme celle de la réduction des oxydes.

Le carbone ne réduit qu'un fort petit nombre de sulfures. Le bore est beaucoup plus actif que lui.

Un métal peut décomposer les sulfures des métaux d'une section supérieure à la sienne. Un des procédés d'extraction du plomb consiste à fondre la galène (sulfure de plomb) au contact du fer.

Classification. — Les sulfures, ayant les propriétés générales des oxydes, peuvent être divisés, comme eux, en sulfures basiques peu sulfurés, en sulfures acides plus sulfurés, et en sulfures salins intermédiaires.

Les sulfures alcalins sont solubles; ils se divisent en monosulfures, en sulfhydrates de sulfures et en polysulfures.

On distinguera facilement les derniers des deux premiers en versant sur la solution de ces corps de l'acide chlorhydrique étendu. Dans les trois cas il se dégagera de l'hydrogène sulfuré; mais avec les polysulfures seuls on obtient un dépôt de soufre :

$$KS^5 + HCl = KCl + HS + S^4.$$

Pour distinguer les deux premières classes, il suffira de verser dans la solution un sel de fer ou de manganèse. Dans l'un et l'autre cas il se précipitera le même sulfure, mais le sulfhydrate dégagera seul de l'hydrogène sulfuré :

$$KS + MnO, SO^3 = MnS + KO, SO^3,$$
$$KS, HS + MnO, SO^3 = MnS + HS + KO, SO^3.$$

CHLORURES MÉTALLIQUES.

128. **État naturel. Préparation.** — Les chlorures de potassium, de sodium, de plomb et d'argent sont les principaux chlorures que l'on rencontre dans la nature.

1° Le chlore agit encore avec plus d'énergie sur les métaux

que l'oxygène et le soufre. Ainsi, une spirale de fer ou de cuivre à peine chauffée, introduite dans un flacon de chlore, devient incandescente et se change en chlorure. L'or lui-même ne résiste pas à l'action du chlore naissant dans l'eau régale.

1° On prépare le chlorure d'étain et beaucoup d'autres en dirigeant un courant de chlore sec sur le métal. Une légère chaleur est tout au plus nécessaire pour commencer et activer la réaction. Comme les chlorures sont, en général, volatils, on les recueille par distillation dans un récipient.

2° L'acide chlorhydrique dissous attaque beaucoup de métaux, et c'est en chauffant légèrement du fer, du zinc, de l'étain avec la solution d'acide chlorhydrique qu'on prépare les protochlorures de ces métaux. Il suffit ensuite d'évaporer la liqueur pour faire cristalliser le chlorure hydraté.

3° On traite aussi les oxydes ou les carbonates par l'acide chlorhydrique dissous. Les chlorures de calcium, de magnésium, etc., se préparent de cette façon. La réaction a lieu à la température ordinaire; l'évaporation du liquide fournit le chlorure.

4° Certains chlorures, ceux d'aluminium et de chrôme se préparent en dirigeant un courant de chlore sec sur un mélange intime d'oxyde et de charbon chauffé au rouge vif.

5° L'or, le platine se chlorurent par l'eau régale.

Propriétés. — Les chlorures sont généralement solides ; quelques-uns sont liquides comme le bichlorure d'étain. La chaleur fond et volatilise presque tous les chlorures. Si un métal forme deux chlorures, le plus chloruré sera le plus volatil.

Les chlorures d'or et de platine se détruisent par la chaleur.

Les chlorures de cobalt et de nickel, qui sont le premier rose faible, le second vert clair, deviennent, lorsqu'on les dessèche ou même lorsqu'on chauffe une de leurs dissolutions concentrées, le premier bleu intense, le second jaune brun. Ces chlorures ne sont pas détruits, ils sont simplement modifiés, et si l'on rajoute de l'eau, ils reprennent leur couleur primitive. Si l'on écrit avec ces solutions, les caractères, à peu près invisibles, apparaissent lorsqu'on chauffe légèrement le papier, et les lettres disparaissent par le refroidissement (*encres sympathiques*).

Les chlorures, étant fusibles, sont décomposés par le courant électrique, et l'on prépare le barium, le strontium et le calcium par ce moyen.

La lumière détruit le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent; ce caractère est la base de la photographie.

Le carbone n'agit pas sur les chlorures.

L'hydrogène les réduit, sauf ceux de la première et de la deuxième section. L'expérience se fait comme la réduction des oxydes et des sulfures. Soit le chlorure d'argent :

$$Ag\,Cl + H = H\,Cl + Ag.$$

Un métal décompose généralement les chlorures des métaux des sections postérieures à la sienne. Cette propriété est mise à profit pour la préparation du magnésium et de l'aluminium.

L'eau dissout la plupart des chlorures, et la liqueur évaporée fournit des cristaux du chlorure hydraté. Cependant, il en est quelques-uns, les chlorures de magnésium et d'aluminium, dont la solution ne reproduit pas le chlorure; elle se décompose en oxyde et en acide chlorhydrique. Quelques chlorures sont destructibles par l'eau. Enfin, il y en a quatre insolubles: le chlorure d'argent AgCl, le calomel Hg^2Cl, le chlorure de cuivre Cu^2Cl; le chlorure de plomb est très-peu soluble dans l'eau.

Classification. — Il existe des chlorures basiques dont la formule est généralement RCl, des chlorures acides plus chlorurés tels que le chlorure d'or Au^2Cl^3 et le chlorure de platine $PtCl^2$, et des chlorures salins formés par l'union des deux chlorures précédents. Tels sont les chlorosels :

$$K\,Cl, Pt\,Cl^2,$$
$$Az\,H^4\,Cl, Pt\,Cl^2.$$

Les bromures et les iodures ont la plus grande ressemblance avec les chlorures, et ces trois classes de corps sont de véritables sels. Berzélius avait nommé le chlore, le brome et l'iode les corps *halogènes*, et de tout temps le chlorure de sodium s'est appelé le sel.

SELS.

129. **Définition du sel, du sel neutre, du sel acide, du sel basique.** — Un sel, a dit Lavoisier, est le *résultat de la combinaison d'un acide et d'une base*. Cette définition comprend tous les sels formés par les oxydes comme le sulfate de potasse KO, SO^3, l'acétate de zinc, ZnO, SO^3; mais elle ne renferme pas les chlorures; or nous avons dit (79) que l'on ne pouvait rationnellement les séparer des autres sels.

Berzélius a défini le sel : le *résultat de la combinaison d'un élément électronégatif avec un élément électropositif*.

Cette définition embrasse non-seulement les chlorures et les sels ordinaires, mais encore les oxydes, les sulfures et tous les corps binaires, car ils font la double décomposition comme les chlorures; il n'y a pas de raison pour ne pas les ranger à côté d'eux. Versez en effet de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfhydrique sur de la soude, vous aurez la même réaction :

$$\mathrm{Na\,O\,H\,O + H\,Cl = Na\,Cl + 2\,H\,O},$$
$$\mathrm{Na\,O\,H\,O + H\,S = Na\,S + 2\,H\,O}.$$

Ainsi, en résumé, le mot de sel s'appliquerait à tous les composés binaires, ternaires ou quaternaires; mais dans la pratique on donne le nom de sel surtout aux combinaisons d'un acide et d'une base, et aux chlorures.

Nous avons vu que lorsqu'on verse un acide énergique sur une base forte, on arrive à une dose de ces acides qui rend le sel formé tout à fait inactif sur le tournesol rouge ou bleu, et nous avons dit qu'alors le sel était *neutre*. Mais si au lieu de traiter une base forte par un acide fort on fait agir, soit une base faible sur un acide fort, soit un acide faible sur une base forte, on n'arrive jamais à une neutralité parfaite. D'où il résulte que la neutralité, telle que nous l'avons définie, n'existe que dans un nombre de cas fort restreint. Berzélius ayant soumis à l'analyse les sulfates neutres de potasse, de soude, etc., qui sont neutres au tournesol, constata qu'ils ont pour formule

$$\mathrm{K\,O, S\,O^3},$$
$$\mathrm{Na\,O, S\,O^3},$$

et par suite que dans les sulfates neutres au tournesol le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est

de 3 : 1.

On dit alors qu'un sulfate est neutre, quelle que soit d'ailleurs son action sur le tournesol, lorsque le rapport de l'oxygène est de 3 : 1. Ainsi le sulfate de cuivre, $\mathrm{CuO, SO^3}$, quoiqu'il soit fortement acide, constitue le sel neutre.

L'acide sulfurique forme avec la potasse et avec les autres bases fortes, outre le sel $\mathrm{KO\,SO^3}$, qui est neutre au tournesol, un deuxième sulfate, doué d'une réaction acide, qui renferme 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1 équivalent de potasse; on l'a désigné dans l'origine sous le nom de bisulfate de potasse, en raison de cette circonstance. Mais ce sel con-

tient, outre l'équivalent de potasse, un équivalent d'eau, de sorte qu'en réalité ce sel a pour formule :

$$KOHO, 2SO^3,$$

et il ne diffère du sel neutre, dont la formule rationnelle est

$$2KO, 2SO^3$$

qu'en ce point : l'hydrogène de l'acide sulfurique,

$$2HO, 2SO^3,$$

n'y est remplacé qu'à moitié par le métal. Le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base, si on tient compte de l'oxygène qui est dans l'eau, est le même dans ces deux sels. Ce fait est général ; de sorte que l'on peut dire : un sel est *neutre*, chimiquement parlant, lorsque tout l'hydrogène de l'acide est remplacé par le métal ; il est *acide* quand la substitution n'est qu'incomplète.

Appliquons cette définition aux carbonates. Aucun carbonate n'est neutre au tournesol. Il existe trois classes de sels formés par l'acide carbonique et les bases fortes. Ce sont, en considérant la soude,

$$NaO, CO^2.$$
$$NaOHO, 2CO^2.$$
$$2NaOHO, 3CO^2.$$

Nous dirons que le premier est le sel neutre, parce que c'est celui dans lequel tout l'hydrogène est remplacé par un métal.

130. **Propriétés physiques des sels.** — Les sels sont solides, inodores, sauf certains cyanures et sels ammoniacaux. Leur saveur tient à la base et en est souvent un bon caractère. Les sels de magnésie sont amers, ceux de fer astringents, ceux de soude salés.

La couleur des sels peut tenir à l'acide ; les chromates tirent sur le rouge comme l'acide chromique. Si l'acide est incolore, la base peut fournir des sels de couleur uniforme. Les sels de cuivre sont bleus, les sels de fer sont verts, etc. La couleur est liée à la présence de l'eau, car si l'on dessèche parfaitement le sulfate de cuivre ou de fer, ils deviennent blancs, et il suffit de les mouiller pour régénérer la couleur.

La lumière ne décompose que certains sels d'argent et de mercure. La photographie repose sur cette propriété.

L'électricité décompose les sels en solution. Quelque faible que soit le courant, l'acide ne se porte pas au pôle positif et la

base au pôle négatif. L'acide et l'oxygène se trouvent au pôle positif, et le métal au pôle négatif (18).

Faites passer dans un voltamètre contenant une solution de plomb, de cuivre, de zinc, etc., un courant faible, et vous verrez des cristaux de plomb, de cuivre, de zinc recouvrir l'électrode négative.

131. **Action de la chaleur sur les sels.** — Si l'on chauffe un sel hydraté, le carbonate de soude $NaO\,CO^2+10\,HO$, dans une capsule en fonte, il se dissout dans l'eau qu'il renferme, c'est la *fusion aqueuse*; puis, l'eau ayant été volatilisée, il devient sec. Si l'on chauffe plus fortement, il redevient liquide par l'effet de la chaleur seule, c'est la *fusion ignée*. Ce sel chauffé plus fort ne se décompose pas, mais c'est l'exception.

Lorsque le sel renferme, comme le chlorure de sodium, de l'eau *interposée* entre les lamelles cristallines, il décrépite par la première action de la chaleur.

D'autres sels, comme le fluorure de calcium, deviennent phosphorescents quand on les chauffe.

Eau de cristallisation, de constitution. La plupart des sels cristallisés renferment de l'eau solidifiée dans leur masse, et les quantités d'eau varient avec la température à laquelle s'est effectuée la cristallisation.

Lorsqu'on chauffe certains sels hydratés, l'eau se vaporise à quelques degrés au-dessus de la température de l'eau bouillante, et si, lorsque le sel est déshydraté, on le traite par de l'eau, il fixe de nouveau l'eau qu'il avait perdue et il fournit des cristaux identiques à ceux qui existaient à l'origine. Que conclure de cette perte? que cette eau est nécessaire à la formation des cristaux : on la nomme *eau de cristallisation*.

La quantité d'eau varie dans les sels avec la température à laquelle la cristallisation a eu lieu ; mais l'eau n'y entre jamais que suivant un petit nombre de rapports qui vérifient la loi des proportions multiples.

Il est certains sels qui ne se déshydratent totalement qu'à une température voisine du rouge, et qui, lorsqu'on les traite par de l'eau, ne fournissent plus le sel primitif. Cette eau joue donc un rôle capital dans la constitution du sel; c'est pourquoi le nom d'eau de constitution lui a été attribué. Tel est le phosphate de soude $PhO^5,2NaO + 25HO$. Ce sel chauffé vers 140° perd 24 équivalents d'eau, et conserve le dernier intact ; si l'on ajoute de l'eau, le sel reprend ces 24 équivalents et cristallise comme auparavant. Pour chasser le dernier équi-

valent d'eau, il faudra porter le sel à une température voisine du rouge. Mais si on rajoute alors de l'eau, on n'obtiendra plus le sel primitif : c'était de l'*eau de constitution*.

L'avidité de certains sels pour l'eau est si forte qu'ils deviennent liquides en absorbant l'humidité de l'air ; on dit qu'ils sont *déliquescents* : tel est le chlorure de calcium anhydre. D'autres, au contraire, qui contiennent de l'eau de cristallisation, perdent à l'air une certaine quantité de leur eau de cristallisation et tombent en poudre ; on les nomme sels *efflorescents*.

132. **Action de l'eau sur les sels.** — Certains sels sont insolubles dans l'eau, comme le sulfate de baryte et le chlorure d'argent ; ils sont rares. D'autres, plus rares encore, sont décomposés par l'eau. La majeure partie est plus ou moins soluble. Généralement, la solubilité croît avec la température ; cependant le sulfate de chaux (*gypse*) est plus soluble à froid qu'à chaud, et le chlorure de sodium (*sel*) n'est pas sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid ; nous verrons bientôt le parti que l'on tire de cette dernière circonstance dans l'industrie.

Toutes les fois qu'un sel se dissout dans l'eau, on remarque une modification dans la température : tantôt c'est une élévation, tantôt un abaissement.

Jetez de l'eau sur du chlorure de calcium anhydre, vous aurez un vif dégagement de chaleur. Un refroidissement considérable se produit, au contraire, si le chlorure de calcium est hydraté.

L'explication de ces faits est aisée. Toutes les fois qu'un corps se dissout, il passe de l'état solide à l'état liquide, or ce passage absorbe de la chaleur. D'autre part, l'eau, en s'unissant au sel, dégage de la chaleur. Il y a donc production de deux phénomènes calorifiques de sens inverse. Quand le chlorure anhydre se dissout, l'effet chimique prédomine ; lorsqu'au contraire on dissout le chlorure cristallisé, c'est-à-dire un sel contenant toute l'eau de cristallisation qu'il est susceptible de fixer, l'effet physique l'emporte.

Il suit de là qu'on peut obtenir des mélanges réfrigérants par l'action simple de l'eau sur un sel ; mais la réfrigération sera beaucoup plus intense si l'on substitue la glace à l'eau liquide, parce que la fusion de la glace déterminera aussi un abaissement de température.

Mêlez :

1 partie de glace pilée et
1 — sel de cuisine,

} la température s'abaissera de 0° à — 17°.

3 parties chlorure de calcium hydraté 2 — glace en poudre fine,	la température descendra de 0° à — 45°.
8 parties sulfate de soude cristallisé 5 — acide chlorhydrique,	la température baissera de 10° à — 16°.

L'*oxygène* oxyde l'acide ou la base de certains sels : les sulfites se changent en sulfates, les sels de protoxyde de fer en sels de peroxyde.

Un *métal* précipite d'ordinaire de leurs solutions salines les métaux des sections postérieures à la sienne. Richter de Berlin a le premier constaté ces faits.

Comme exemple, nous citerons la précipitation du plomb par le zinc. Dissolvez 40 gr. d'acétate de plomb dans un litre d'eau, acidulez la solution par quelques gouttes d'acide acétique, introduisez-la dans un flacon à large goulot, et suspendez au bouchon de ce vase un petit lingot de zinc auquel sont attachés des fils de laiton. Peu à peu, vous verrez se déposer sur le zinc, puis sur le laiton de beaux cristaux de plomb; cette expérience est connue sous le nom d'*arbre de Saturne*.

133. **Lois de Berthollet.** — Nous avons insisté plusieurs fois sur ce point que les réactions des corps étaient des substitutions, des échanges; l'action des acides, des bases, et des sels sur les sels va mettre encore ce fait en évidence.

Avant Berthollet, on croyait que tel corps, en vertu de son affinité propre, déplaçait tel autre, ou était déplacé par lui, et l'on avait même créé des tables d'affinité. Ce savant montra qu'un même corps pouvait en déplacer un autre ou bien être déplacé par lui suivant les circonstances physiques où ils étaient mis en présence.

La conséquence de ces recherches fut capitale, car elles permirent aux chimistes de prévoir dans la majeure partie des cas la nature de la réaction que doivent produire les corps mis en présence.

Ces lois de Berthollet se résument en quelques mots :

1° Toutes les fois que l'on fait agir sur un sel dissous un acide, une base ou un autre sel, il y a réaction si les deux corps peuvent fournir un composé qui ne soit pas soluble.

Exemples :

Si vous versez de l'acide sulfurique dans une solution d'azotate de baryte, il se produira du sulfate de baryte, corps insoluble :

$$BaO, AzO^5 + SO^3HO = BaO, SO^3 + AzO^5HO.$$

Ceci devait arriver ; en effet nous avons deux acides en pré-

sence et une base unique. Ils doivent se partager la base, mais comme le sulfate de baryte se précipite, il est sans cesse enlevé du milieu où la réaction a lieu, et par suite une nouvelle dose d'acide sulfurique intervient pour décomposer une partie de l'azotate restant. Il en résulte encore du sulfate de baryte qui se dérobe à la solution, et par suite l'action décomposante se poursuit tant qu'il reste de la baryte dans la liqueur.

La décomposition aurait lieu tout aussi bien si c'était l'acide ou la base, et non plus le sel, qui fussent insolubles. Nous avons vu, par exemple, l'acide chlorhydrique chasser de ses solutions l'acide silicique qui est insoluble :

$$KO\,SiO^2 + HCl = KCl + HO + SiO^2.$$

Ajoutez de la potasse à une solution d'azotate d'argent; comme l'oxyde d'argent est insoluble, la réaction aura lieu,

$$AgO, AzO^5 + KO = AgO + KO, AzO^5.$$

Mêlez une solution de chromate de potasse à une solution d'acétate de plomb ; elles réagiront par suite de l'insolubilité du chromate de plomb :

$$PbO, C^4H^3O^3 + KO, CrO^3 = PbO, CrO^3 + KO, C^4H^3O^3.$$

2° Toutes les fois que l'on met avec un sel solide ou dissous un acide, une base ou un autre sel, il y a réaction s'il peut se former un corps volatil.

Versez de l'acide sulfurique sur de l'azotate de potasse, et maintenez le mélange bien froid. Que se passera-t-il? Nous avons en présence deux acides et une base ; ils se partageront l'acide et la base dans un certain rapport, et nous aurons dans la masse

de l'acide azotique,
de l'acide sulfurique,
de l'azotate de potasse,
et du sulfate de potasse.

Chauffez ce mélange à 100°; l'acide azotique, qui bout à 86°, se vaporisera et par suite se dérobera au système qui était en équilibre. L'équilibre tendra à se rétablir par la décomposition d'une nouvelle dose d'azotate; mais comme la chaleur enlèvera incessamment l'acide azotique, la réaction se continuera tant qu'il restera dans le mélange de l'azotate à décomposer.

Imbibez de potasse un sel ammoniacal, la base ammoniaque, *qui* est gazeuse, sera mise en liberté par l'alcali fixe :

$$AzH^4O, SO^3 + KO = AzH^3 + HO + KO, SO^3.$$

Chauffez du chlorure de sodium et du sulfate d'ammoniaque, il y aura *double décomposition* par suite de la volatilité du chlorhydrate d'ammoniaque,

$$Az\,H^4\,O, S\,O^3 + Na\,Cl = Az\,H^4\,Cl + Na\,O, S\,O^3.$$

L'échange entre les éléments des sels, très-facile à constater quand il peut se produire un corps insoluble et volatil, peut avoir lieu également lorsque l'on fait réagir deux composés qui ne donnent ni un précipité ni une vapeur.

Gay-Lussac a constaté que deux sels solubles échangent mutuellement leurs acides et leurs bases lors même que rien ne se précipite ou se volatilise, et que la liqueur contient quatre sels. M. Malaguti a constaté que l'acide le plus énergique tend à s'unir à la base la plus forte.

Ainsi, quand on met en présence de l'azotate de potasse et de l'acétate de plomb, la décomposition est très-faible; or il est manifeste que l'acide azotique et la potasse sont, le premier un acide plus énergique que l'acide acétique, et le second une base plus forte que l'oxyde de plomb. Au contraire, si l'on met en contact de l'acétate de potasse et de l'azotate de plomb, la double décomposition est considérable, et les quatre sels formés se trouvent dans le même rapport où ils étaient dans le cas précédent.

Prenez de l'oxyde de cuivre (base insoluble et faible), mettez-le avec une solution de nitrate d'argent : ce sel restera sans s'attaquer. Au contraire, placez de l'oxyde d'argent (base insoluble et forte) avec du nitrate de cuivre : ce sel sera décomposé et changé en nitrate d'argent.

Enfin, il est un dernier cas à considérer : la masse du corps réagissant. Si, à l'exemple de Dulong, on fait bouillir une quantité considérable de carbonate de soude dissous, avec une petite proportion de sulfate de baryte, ce sel insoluble sera décomposé et il se formera un autre sel insoluble, le carbonate de baryte :

$$Ba\,O, S\,O^3 + Na\,O, C\,O^2 = Ba\,O, C\,O^2 + Na\,O, S\,O^3.$$

Dirigez sur un sulfure une très-grande masse d'acide carbonique : l'acide sulfhydrique sera chassé. Inversement faites passer un grand excès d'acide sulfhydrique sur un carbonate; l'acide carbonique sera éliminé.

CARACTÈRES DES PRINCIPALES CLASSES DE SELS.

134. **Carbonates.** — Le carbonate de chaux forme une notable partie de la croûte du globe. Les carbonates de soude, de baryte, de strontiane, de magnésie, de fer, de zinc, de cuivre se rencontrent dans la nature.

Les carbonates alcalins se retirent des cendres des plantes. Les autres carbonates s'obtiennent par double décomposition en vertu de leur insolubilité. Les carbonates alcalins sont seuls solubles dans l'eau ; leur réaction est toujours basique. Les carbonates de chaux, de magnésie, de fer se dissolvent dans l'eau chargée d'acide carbonique, et cette propriété explique la dissolution de ces carbonates dans les eaux naturelles.

La chaleur ne décompose pas les carbonates alcalins ni le carbonate de baryte. Les autres se détruisent à une température qui varie et qui décroît à mesure qu'on s'éloigne des métaux de la 1re section.

Les métalloïdes, oxygène, chlore, soufre, phosphore, réagissent sur les carbonates comme sur les oxydes.

Le carbone et l'hydrogène réduisent les carbonates comme les oxydes. Il se forme de l'oxyde de carbone à moins que le carbonate ne soit extrêmement réductible.

La plupart des acides décomposent les carbonates, parce que l'acide carbonique est volatil.

On connaît trois sortes de carbonates : les carbonates neutres, comme NaO, CO^2, dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 2 : 1 ; les bicarbonates, comme $NaO\ HO, 2CO^2$, que fournissent seulement les métaux de la première section ; les sesqui-carbonates, $2MO\ HO, 3CO^2$, dont on ne connaît que deux espèces, le sel de potasse et celui de soude.

Nous connaissons les caractères des carbonates. Ajoutons seulement qu'on distinguera les carbonates neutres solubles des bicarbonates en versant dans leur solution du sulfate de magnésie dissous. Les premiers seuls donnent un précipité à froid, les seconds précipitent seulement si l'on porte la liqueur à l'ébullition, parce qu'alors le bicarbonate est changé en carbonate neutre.

135. **Azotates.** — L'azotate de soude se rencontre au Chili en bancs immenses. Les azotates de chaux, de magnésie, de *soude*, de potasse, se forment au pied des murailles humi-

des : on dit alors qu'elles se salpètrent. On prépare les azotates par l'action de l'acide azotique sur le métal, sur l'oxyde ou sur le carbonate.

Les azotates sont tous solubles.

La chaleur détruit tous les azotates et en dégage l'oxygène. Les azotates alcalins fournissent d'abord de l'azotite qui se détruit à son tour lorsqu'on élève davantage la température. Les autres fournissent de l'acide hypo-azotique et l'oxyde métallique, à moins que cet oxyde ne soit lui-même décomposable, auquel cas on obtient le métal.

Les corps combustibles doivent agir avec énergie sur des sels aussi oxygénés que les nitrates. En effet, jetez du nitre sur un foyer, aussitôt une vive déflagration aura lieu, les charbons deviendront incandescents et le résidu salin fondra ; on dit que le nitre *fuse* sur les charbons.

Si c'est un azotate alcalin, on obtient un carbonate pour résidu parce que les carbonates alcalins sont indécomposables par la chaleur. Les autres sels fournissent l'oxyde ou le métal.

Le soufre agit comme le carbone, et l'action combinée de ces deux corps donne une réduction rapide, accompagnée d'un vif dégagement gazeux qu'on utilise pour fabriquer les poudres à tirer :

$$KO\,AzO^5 + S + 3\,C = KS + 3\,CO^2 + Az.$$

Jetez dans un creuset rouge un mélange de nitre et d'antimoine pulvérisés, vous aurez une vive déflagration accompagnée de l'oxydation de l'antimoine.

L'acide azotique est monobasique. Les azotates ont pour formule M O, Az O^5, c'est dire que le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base dans ces sels est de 5 à 1.

Nous avons donné leurs caractères (61).

136. **Sulfates.** — La plupart des sulfates se rencontrent dans la nature ; les principaux sont les sulfates de chaux, de magnésie, d'alumine et de baryte.

On prépare ces sels :

1° En traitant les métaux par l'acide sulfurique (préparation de l'hydrogène et de l'acide sulfureux) (23), (67) ;

2° Par le grillage des sulfures ;

3° En traitant l'oxyde, le carbonate ou le chlorure par l'acide sulfurique.

Ces sels sont solubles, sauf ceux de baryte, de strontiane et

de plomb. Les sulfates de chaux, de mercure et d'argent sont peu solubles.

Tous les sulfates sont décomposables par la chaleur, à l'exception des sels alcalins; le sulfate de baryte se détruit lui-même. L'oxyde ou le métal constituent le résidu.

Le charbon attaque tous les sulfates à une température élevée. Avec les sels alcalins et la plupart des autres on obtient du sulfure et de l'oxyde de carbone.

Le charbon ne réduit pas totalement les sulfates terreux, tels que le sulfate d'alumine : il se forme de l'oxyde de carbone, de l'acide sulfureux et de l'alumine.

L'hydrogène réduit la plupart des sulfates à l'état de sulfure.

L'acide sulfurique est bibasique.

Nous savons reconnaître les sulfates solubles. Si le sulfate est insoluble, on le fond au rouge avec quatre ou cinq fois son poids de carbonate alcalin dans un creuset de platine. La matière, reprise par l'eau, contient du sulfate alcalin soluble. Un sulfate insoluble chauffé avec du charbon en excès se transforme en une masse noire renfermant du sulfure qui traité par un acide dégage de l'hydrogène sulfuré.

MÉTHODE POUR RECONNAITRE LA NATURE D'UN ACIDE, C'EST-A-DIRE LA CLASSE D'UN SEL.

137. Il faut commencer par dissoudre le sel. S'il ne se dissout pas dans l'eau froide ou chaude, ce n'est pas un azotate, et alors on ajoute de l'acide azotique. Si l'eau acide ne le dissout pas davantage, ce n'est pas un carbonate, et alors on le fond au rouge avec quatre ou cinq fois son poids de carbonate alcalin dans un creuset de platine, et on reprend par l'eau.

1° On ajoute à la solution de l'azotate de baryte dissous. S'il se forme un précipité il est produit par un des acides suivants :

SO^3... CO^2,
HFl... PhO^5,
SO^2,
S^2O^2,
BoO^3,
SiO^2.

On ajoute de l'acide azotique à la liqueur : si le précipité ne se dissout pas, on a soit de l'acide sulfurique, soit de l'acide

fluorhydrique. Si le précipité se dissout, il est formé par un des autres acides.

On trouvera l'acide en recherchant dans la liqueur les caractères que nous avons donnés pour ces divers acides.

2° Lorsque la liqueur n'a pas précipité par l'azotate de baryte on ajoute une solution de nitrate d'argent. S'il y a un précipité, il est dû à l'un des acides suivants :

H Cl,
H Br,
H I,
H Cy,
H S,

que l'on reconnaîtra aux caractères spéciaux donnés précédemment.

3° Lorsque la liqueur n'a précipité ni par l'un ni par l'autre des deux réactifs précédents, on la chauffe avec de l'acide sulfurique. S'il se dégage des vapeurs jaunes ou vertes, répandant une odeur chlorée, la liqueur contenait un chlorate ou un composé oxygéné du chlore. S'il se produit des vapeurs blanches, il y avait un azotate dans le liquide.

MÉTAUX ALCALINS.

Potassium.	Sodium.
K = 39,14	Na = 23
Densité, 0,86. Point de fusion, 65°.	Densité, 0,97. Point de fusion, 96°.

138. **État naturel.** — Ces deux métaux sont extrêmement répandus dans la nature. Tous deux entrent dans la constitution les feldspaths et des micas, principes qui réunis au quartz constituent les roches granitiques. Les feldspaths sont notamment la source de la potasse que l'on trouve dans les végétaux. Ces matières sont des silicates doubles d'alumine et d'alcali; sous l'influence mystérieuse des agents atmosphériques le silicate alcalin, qui est soluble, est entraîné par les eaux, d'où il pénètre dans les végétaux, et le silicate d'alumine reste dans la roche, où la main de l'homme va le chercher au bout des siècles pour en faire de la porcelaine, car cette matière constitue le kaolin (*pâte à porcelaine*). On ne connaît pas encore le moyen de retirer économiquement la potasse des feldspaths.

Le potassium et surtout le sodium se rencontrent à l'état de chlorure, de bromure et d'iodure dans l'eau de la mer; on y trouve 2,5 pour 100 de chlorure de sodium.

Préparation. — C'est à Davy que revient l'honneur de la découverte des métaux alcalins. Ce savant ayant, en 1807, soumis la potasse et la soude à l'action d'une pile très-forte, vit des globules métalliques se former au pôle négatif et brûler aussitôt. Berzélius facilita leur extraction en faisant plonger le pôle négatif dans une cavité, pleine de mercure, ménagée dans le fragment de potasse.

Gay-Lussac et Thenard donnèrent les premiers un mode d'obtention pratique de ces corps; ils décomposaient la potasse ou la soude par le fer à une température élevée :

$$2\,KOHO + 3\,Fe = Fe^3O^4 + K^2 + H^2.$$

On les prépare économiquement aujourd'hui, grâce à un procédé imaginé par Curaudeau, perfectionné successivement

par MM. Brunner, Donny et Mareska, et H. Deville, qui consiste à chauffer au rouge un mélange intime de carbonate alcalin et de charbon,

$$KO, CO^2 + 2C = K + 3CO.$$

M. Deville mèle pour faire le sodium :

20 p. carbonate de soude sec,
3 p. de craie,
9 p. de houille.

Celle-ci fournit le carbone ; de plus, elle dégage, ainsi que la craie, des gaz qui entraînent la vapeur du métal ; la craie a pour autre effet d'empêcher la fusion du résidu.

L'opération se fait dans des tuyaux en forte tôle, chauffés au rouge, et le métal se condense dans un récipient en fer qui se compose de deux plaques réunies par des vis à 4 ou 5 millimètres l'une de l'autre. Le sodium coule de là dans un vase contenant de l'huile de schiste, qui le soustrait au contact de l'air. On le coule ensuite dans des lingotières en fer, et on le conserve dans des vases en verre ou en tôle secs.

Le potassium est beaucoup plus oxydable que le sodium ; on doit le conserver sous une huile non oxygénée, telle que le naphte ou l'huile de schiste.

Propriétés. — Le potassium est le seul métal qui s'oxyde à froid dans l'air sec. Le potassium et le sodium, en brûlant dans de l'air tout à fait sec, fournissent les oxydes KO^3, NaO^3. L'eau transforme ces métaux instantanément en potasse et en soude, KO, HO, et NaO, HO.

Un fragment de potassium, jeté sur l'eau, tournoie rapidement et dégage de l'hydrogène, qui brûle avec une flamme violette, parce qu'il entraîne un peu de potassium et que ce métal colore les flammes en violet. Le globule est tellement chaud qu'il court à la surface de l'eau sans la toucher ; mais dès que le potassium est tout oxydé, la température baisse, le globule touche l'eau et éclate en projetant au loin des fragments de potasse. Cette expérience a causé de nombreuses brûlures, quelquefois très-graves ; aussi doit-on la faire dans une capsule recouverte d'une lame de verre.

Avec le sodium l'action est plus faible ; l'hydrogène ne prend feu que si l'on arrête le tournoiement du globule, soit en n'employant que quelques gouttes d'eau, soit en se servant d'eau gommée. La coloration de la flamme est jaune ; cette couleur

est l'indice caractéristique d'une flamme contenant du sodi
L'eau dans laquelle se sont produites ces combustions est
tement alcaline.

L'affinité de ces métaux pour les autres métalloïdes est a
très-considérable.

Ces deux métaux s'allient; l'alliage de 3 p. de sodium e
1 p. de potassium est liquide.

POTASSE KOHO = 56. SOUDE NaOHO = 40.

SYNONYMES : potasse et soude caustiques.

139. — On décompose le carbonate de potasse en solu
étendue par de la chaux éteinte.

Prenez :

Carbonate de potasse.	2 kilogr.
Chaux vive.....	1 kilogr.
Eau.....	20 à 25 kilogr.

Éteignez la chaux, et ajoutez-y cinq à six fois son poids d'e
Dissolvez le carbonate dans le reste de l'eau, et portez-la à l'é
lition dans une chaudière en fonte; ajoutez le lait de chaux p
à peu de manière à ne pas arrêter l'ébullition, agitez avec u
spatule de fer, et faites bouillir pendant une demi-heure envir
A ce moment puisez un peu du liquide à la surface, et laisse
s'éclaircir dans un verre; décantez le liquide clair et verse
de l'eau de chaux : si l'action est finie, la liqueur ne doit pas
troubler. S'il en est autrement, continuez l'ébullition jusq
ce qu'un nouvel essai donne ce résultat :

$$KO,CO^2 + CaO,HO = KO,HO + \underbrace{CaO,CO^2}_{\text{insoluble.}}$$

Décantez le liquide total, jetez le résidu solide sur une toil
lavez-le, réunissez tous ces liquides, et évaporez rapidement
siccité dans une bassine en argent.

Lorsque la masse cesse de dégager des vapeurs, coulez-la d
un vase en argent refroidi dans l'eau, et hâtez-vous de l'enle
mer dès qu'elle est solidifiée. Cette potasse, dite *à la chaux*, e
en plaques blanches; elle renferme, outre une certaine quanti
de carbonate, les chlorures, les sulfates, les silicates alcali
qui pouvaient être et qui sont d'ordinaire dans le carbonate d
commerce. On la purifie en l'agitant dans un flacon avec s
poids d'alcool à 90° : il se forme dans le fond un dépôt des s

que nous venons d'énumérer; au-dessus se réunit une couche liquide contenant le carbonate dissous dans l'eau de l'alcool; enfin, le liquide supérieur, qui occupe la presque totalité du vase, constitue la solution de potasse dans l'alcool. On la décante, on la distille aux trois quarts, et on évapore aussi rapidement que possible le dernier quart dans une bassine d'argent. A la fin, on chauffe fortement, puis on coule le liquide dans un vase d'argent en retenant avec une spatule une pellicule noire qui résulte de la carbonisation d'un peu de matière organique. On éviterait cette seconde préparation par l'emploi du carbonate pur.

Le plus ordinairement on n'a besoin que d'une dissolution de potasse; dans ce cas il suffit d'agiter la solution de carbonate de potasse avec de la chaux éteinte, et de décanter au bout de quelques jours le liquide clair.

La potasse et la soude se présentent en plaques blanches, opaques, fusibles au-dessous du rouge, que la chaleur ne déshydrate pas. Elles s'échauffent au contact de l'eau en donnant des hydrates cristallisés. L'une et l'autre sont déliquescentes et se changent en carbonates au contact de l'air; mais comme le carbonate de potasse est déliquescent, et que celui de soude est efflorescent, la potasse reste toujours liquide, tandis que la soude se transforme en une matière sèche et blanchâtre.

Le soufre change ces oxydes en sulfures; le chlore en chlorures, et en chlorates ou en hypochlorites. Le charbon les réduit, l'hydrogène ne les attaque pas.

Ils s'unissent à tous les acides, et attaquent la plupart des matières organiques et minérales.

La potasse et la soude pure sont entièrement solubles dans l'eau; leur solution ne précipite ni l'azotate d'argent, ni l'azotate ou le chlorure de barium.

On les emploie pour faire les savons : la potasse donne des savons mous, la soude des savons durs; la lessive des savonniers est une solution concentrée de soude que l'on prépare en agitant 1 p. de carbonate de soude sec avec 0,8 p. de chaux vive et 8 ou 9 p. d'eau.

La potasse, la soude, l'ammoniaque sont des caustiques, c'est-à-dire des irritants. Leurs carbonates, et les sels organiques de ces bases qui se transforment dans l'organisme en carbonates, agissent à petite dose comme *altérants*, ce qui signifie que leur action amène des modifications profondes : on les emploie surtout comme liquéfiants, dissolvants, dans les calculs vésicaux,

la goutte et le rhumatisme. A plus forte dose ils deviennent purgatifs. Administrés d'une façon prolongée, ils amènent un état de faiblesse et de maigreur générale que l'on désigne par le nom de *cachexie alcaline*.

La potasse fondue constitue la pierre à cautères. Elle a l'inconvénient de couler et de produire une escarre qui s'étend. On évite ce grave inconvénient en mélangeant cet alcali à de la chaux; le caustique de Filhos est formé de : potasse à la chaux, 100 gr.; chaux vive pulvérisée, 25 gr. Pour le préparer on fait fondre la potasse, on y ajoute la chaux et on coule le mélange dans des tubes de plomb de différents diamètres ou dans des lingotières. Dans ce dernier cas il faut que les cylindres soient immédiatement enveloppés de gutta-percha. On conserve ces cylindres dans des tubes de verre contenant de la chaux vive et fermés. On les taille comme des crayons; le tube doit toujours être parfaitement bouché. La poudre de Vienne a le même but; on la prépare en broyant dans un mortier de fer chaud de la potasse et de la chaux vive à poids égaux.

CARBONATE DE POTASSE NEUTRE.

$KO, CO^2 = 69{,}14.$

SYNONYME : potasse.

140. On lessive les cendres des végétaux tant que l'eau passe alcaline; les cendres en contiennent fort peu, aussi ne peut-on fabriquer ce corps que dans les pays recouverts de forêts, comme il y en a encore dans certains points de la Russie, ou en Amérique. On évapore la liqueur et on obtient par la calcination le *salin* ou potasse brute, qui est du carbonate très-impur. Si l'on a besoin de carbonate pur, on calcine dans un creuset en fer de la crème de tartre ($KO\,HO, C^8H^4O^{10}$) : il reste une matière noire, nommée *flux noir*, qui, étant du carbonate de potasse noirci par du charbon, fournit ce sel par un simple traitement à l'eau suivi d'une filtration pour séparer le charbon.

On pourrait aussi calciner 1 p. de crème de tartre et 2 p. de nitre. Le nitre brûle le charbon, et il reste une matière blanche, appelée le *flux blanc*, qui contient toujours un peu d'azotite ou de cyanure alcalin.

Ce sel est déliquescent, fusible au rouge, non décomposable par le feu, fortement alcalin. Pur, il ne précipite pas le nitrate d'argent, le chlorure de barium et l'oxalate d'ammoniaque.

On comprend, d'après ce que nous avons dit sur l'origine du carbonate de potasse, qu'il devienne de plus en plus rare; heureusement le carbonate de soude peut le remplacer dans le plus grand nombre de cas.

Le potassium, la potasse, le cristal, le cyanure de potassium sont fabriqués avec ce sel.

BICARBONATE DE POTASSE.

$$KOHO, 2CO^2 = 100,14.$$

141. Ce sel, peu usité, se prépare en dirigeant un courant de gaz carbonique dans une solution du sel précédent, marquant 1,21 au densimètre. Il forme des cristaux peu solubles, qui dans l'eau bouillante se transforment en sesquicarbonate 2 KO HO, $3CO^2$, puis en carbonate neutre.

CARBONATE DE SOUDE NEUTRE.

$$NaO, CO^2 + 10HO = 143.$$

SYNONYME : soude.

142. Ce sel existe dans la cendre des végétaux marins, et certains genres en fournissent beaucoup : ainsi un *salsola*, nommé vulgairement *barille*, en donne 25 à 30 pour 100. Avant la révolution, nous tirions ce sel des plantes qui croissent sur nos côtes et surtout sur les côtes d'Espagne. Lorsque la France fut en guerre avec les nations étrangères, ce sel nous manqua; un médecin, nommé Leblanc, imagina un procédé de fabrication qui est encore suivi de nos jours : ce produit est nommé la *soude artificielle*.

On calcine dans un four à réverbère des poids égaux environ de sulfate de soude et de carbonate de chaux, avec un peu plus de la moitié de leur poids de charbon, à une température intermédiaire entre les points de fusion du bronze et de l'argent.

La réaction à laquelle ces corps donnent lieu est encore controversée. Cependant il nous paraît résulter la théorie suivante des travaux de MM. Pelouze, Kolb, etc. L'acide carbonique fixé sur la soude ne vient pas de la craie, car on obtient d'aussi bonne soude avec la chaux vive qu'avec le carbonate de chaux; donc le carbonate de chaux se change en chaux,

$$CaOCO^2 + C = CaO + 2CO.$$

Le sulfate de soude réagit sur le charbon pour donner de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone :

$$Na\,O, S\,O^3 + 2\,C = Na\,S + 2\,C\,O^2.$$
$$Na\,O, S\,O^3 + 4\,C = Na\,S + 4\,C\,O.$$

L'acide carbonique provient surtout du foyer, car on n'obtient presque pas de carbonate de soude en opérant dans des creusets.

Le sulfure de sodium est attaqué par l'acide carbonique et par la chaux, et il en résulte du sulfure de calcium et du carbonate de soude :

$$Na\,S + Ca\,O + C\,O^2 = Na\,O, C\,O^2 + Ca\,S.$$

On chauffe le mélange tant que des flammèches bleues brûlent à sa surface, puis on l'abandonne à l'air pendant trois à six jours au plus pour que l'excès de chaux se délite, et on lessive d'une façon méthodique.

Si l'on évapore les liqueurs jusqu'à 32° Baumé, et qu'on les abandonne au refroidissement, il se forme des cristaux dont la formule est $NaO, CO^2 + 10\,HO$; ces cristaux, nommés *cristaux de soude*, contiennent 63 pour 100 d'eau. D'ordinaire, on évapore la liqueur à sec, et l'on obtient alors une matière, appelée le *sel de soude*, qui contient peu d'eau, mais qui renferme toutes les impuretés de la dissolution.

Les cristaux de soude sont de beaux prismes rhomboïdaux qui s'effleurissent en perdant de l'eau. Leur réaction est très-alcaline; ils sont plus solubles dans l'eau à 36° qu'à toute autre température.

Ce sel sature plus d'acide que le carbonate de potasse et coûte moins cher. Il sert surtout à la fabrication du verre ordinaire, et à la formation de la soude caustique avec laquelle on fait les savons.

On l'emploie à l'extérieur, en bains, à la dose de 125 à 250 grammes.

BICARBONATE DE SOUDE.

$Na\,O\,HO, 2\,C\,O^2 = 84.$

SYNONYME : sel de Vichy.

143. On le prépare dans les fabriques en faisant arriver du *gaz* carbonique dans une chambre portant des claies sur lesquelles sont des cristaux de carbonate neutre. Dans les plus

macies on peut opérer de la façon suivante. Prenez un vase de grès ou de verre long et étroit, muni d'une ouverture latérale et portant un diaphragme, percé de trous, placé à une certaine distance du fond; placez sur ce diaphragme du carbonate neutre cassé en petits fragments, bouchez ce vase avec un couvercle portant une ouverture, lutez ce couvercle et faites arriver du gaz carbonique par la tubulure. L'eau du carbonate neutre est chassée par l'acide carbonique et tombe dans le fond du vase.

Ce sel est alcalin, il se transforme à partir de 70° en carbonate neutre.

Il est employé pour la préparation des eaux de Seltz sur les tables. Il est le principe des eaux alcalines gazeuses de Vichy et des pastilles de Vichy. On l'administre à la dose de 25 centigrammes à 2 grammes par jour. Il est la base du soda-powder, du soda-water des Anglais.

On trouve en Égypte et dans les Indes, après la saison sèche, des efflorescences qui sont constituées par du sesquicarbonate de soude, 2 NaO HO, 3 CO^2, appelé le *natron*.

144. **Essais alcalimétriques.** — Le but de ces essais est de faire connaître la quantité d'alcali libre ou carbonaté qui existe dans un mélange.

Le principe de cette méthode, due à Descroizilles et perfectionnée par Gay-Lussac, est le suivant :

Raisonnons sur la potasse, tout ce que nous dirons s'appliquera à la soude.

1° La potasse libre et le carbonate de potasse bleuissent le tournesol rouge.

2° L'acide sulfurique attaque ces matières. Tant que l'acide sulfurique n'a pas été ajouté en quantité nécessaire pour s'emparer de toute la potasse, la liqueur colorée par le tournesol est bleue ou possède une teinte vineuse; aussitôt qu'une goutte d'acide sulfurique est mise en excès, la coloration rouge pelure d'oignon apparaît, et la saturation est terminée ou à peine outrepassée.

On nomme titre d'une potasse le nombre de centièmes d'oxyde KO qu'elle contient.

Le calcul des équivalents fait voir que 5^{gr} d'acide SO^3HO saturent $4^{gr},81$ d'oxyde KO.

On pèse 100 grammes d'acide sulfurique récemment bouilli, on les verse dans de l'eau distillée placée dans un vase jaugé d'un litre; on agite le liquide pour le mélanger, on le laisse refroidir dans un seau d'eau de puits fraîche, et on complète le

volume d'un litre avec de l'eau. Ce mélange d'eau et d'acide constitue la liqueur *normale* ou *alcalimétrique*. On enferme cette liqueur dans un flacon à l'émeri. Il est clair que 50^{cc} contiennent 5 gr. d'acide SO^3 HO. On en verse 50^{cc} dans une burette graduée divisée en demi-centimètres cubes; le chiffre 0 est en haut, le chiffre 100 est en bas au point où 50^{cc} sont consommés.

D'autre part, on pèse 4^{gr} 81 de la potasse à essayer, ou mieux dix fois plus, 48^{gr},16 (ce qui permet de vérifier l'essai en en faisant plusieurs). On place ces 48^{gr},16 avec de l'eau dans un ballon ou dans une éprouvette d'un demi-litre; on agite, et quand la dissolution est complète on en puise 50^{cc} dans une pipette, et on les verse dans un vase plat disposé sur une feuille de papier blanc.

On colore cette liqueur par 3 ou 4 gouttes de teinture de tournesol, on place à côté un vase semblable contenant la même quantité d'eau et de tournesol et deux gouttes d'acide sulfurique normal, puis on verse l'acide normal dans le premier vase en l'agitant sans cesse.

Il est clair qu'il faudrait 50^{cc}, *c'est-à-dire* 100 *divisions* de la burette si la potasse était l'oxyde KO pur. Dès lors s'il en faut 60 divisions, c'est que la potasse renferme 60 pour 100 de KO, c'est-à-dire qu'elle titre 60. S'il en faut 75 ou 48 etc., elle contient 75 ou 48 pour 100 de KO; son titre est 75 ou 48.

On vérifie cet essai par un ou deux autres en ayant soin de n'ajouter le tournesol que lorsqu'on est sur le point d'atteindre la neutralisation.

Si la potasse contenait des sulfures alcalins, l'essai serait mauvais, parce que les sulfures ont une réaction alcaline au tournesol; on en serait averti par l'odeur d'acide sulfhydrique, et on calcinerait la prise d'essai avec un peu de chlorate de potasse qui changerait le sulfure en sulfate.

Le même mode d'essai s'applique à la soude : seulement on emploiera 31^{gr},63, parce que c'est la quantité de soude, NaO, qui sature 50^{gr} SO^3 HO.

Dans les fabriques de notre pays on se sert plus généralement encore de la méthode alcalimétrique, telle que l'a donnée Descroizilles, malgré qu'elle n'ait pas, comme la précédente, le précieux avantage de faire connaître immédiatement le titre pondéral de l'alcali. On prend 5 gr. de la potasse, ou de la soude à essayer, et on fait l'essai comme le précédent avec la même liqueur normale. Si l'on a employé 60 divisions de la burette pour la neutralisation, on dit que le sel est à 60° : cela *signifie* que 100 kilog. de cette matière contiennent une quan-

tité d'alcali pouvant saturer 60 kilog. d'acide sulfurique à 66°.

Pour connaître la quantité de potasse il suffira de multiplier le nombre de degrés obtenus par $0^{gr},048$, quantité nécessaire pour saturer $0^{gr},05$ d'acide sulfurique à 66° :

$60 \times 0,048 = 2^{gr},880$ d'oxyde KO contenu dans les 5 gr. et $2^{k}.880 \times 20 = 57^{k},600$ pour 100 kilogr.

On aura la quantité de soude en multipliant le nombre de degrés par $0^{gr},0316$.

Si l'on veut connaître la quantité de carbonate de soude que renferme cette matière, on multipliera le nombre de degrés par $0^{gr},054$.

TABLEAU INDIQUANT LA QUANTITÉ D'ACIDE SULFURIQUE SO^3, HO CONTENUE DANS CHAQUE DEGRÉ DE L'ALCALIMÈTRE, LA QUANTITÉ DE SOUDE CAUSTIQUE ET DE CARBONATE DE SOUDE CORRESPONDANT A CHAQUE DEGRÉ, ET LA QUANTITÉ DE SOUDE CAUSTIQUE OU DE CARBONATE DE SOUDE PAR 100 KILOGRAMMES.

Degré alcalimétrique.	Acide sulfurique monohydraté.	Soude caustique (NaO) par degré.	Soude caustique (NaO) par 100 kilog.	Carbonate de soude (NaO, CO^2) par degré.	Carbonate de soude (NaO, CO^2) par 100 kilog.
		gr.	k°.	gr.	k°.
1	0,05	0,03161	0,6322	0,05409	1,0818
50	2,50	1,58050	31,6100	2,70450	54,0900
52	2,60	1,64372	32,8744	2,81268	56,2536
54	2,70	1,70694	34,1388	2,92086	58,4172
56	2,80	1,77016	35,4032	3,02904	60,5808
58	2,90	1,83338	36,6676	3,13722	62,7444
60	3,00	1,89660	37,9320	3,24540	64,9080
62	3,10	1,95982	39,1964	3,35358	67,0716
64	3,20	2,02304	40,4608	3,46176	69,2352
66	3,30	2,08626	41,7252	3,56994	71,3988
68	3,40	2,14948	42,9896	3,67812	73,5624
70	3,50	2,21270	44,2540	3,78630	75,7260
72	3,60	2,27592	45,5184	3,89448	77,8896
74	3,70	2,33914	46,7828	4,00266	80,0532
76	3,80	2,40236	48,0472	4,11084	82,2168
78	3,90	2,46558	49,3116	4,21902	84,3804
80	4,00	2,52880	50,5760	4,32720	86,5440
82	4,10	2,59202	51,8404	4,43538	88,7076
84	4,20	2,65524	53,1048	4,54356	90,8712
86	4,30	2,71846	54,3692	4,65174	93,0348
88	4,40	2,78168	55,6336	4,75992	95,1984
90	4,50	2,84490	56,8980	4,86810	97,3620
92	4,60	2,90812	58,1624	4,97628	99,5256

SULFATE NEUTRE DE SOUDE.

$$Na\,O,\,S\,O^3 + 10\,H\,O = 161.$$

SYNONYME : sel de Glauber.

145. Nous avons vu (78) que ce sel est le produit complémentaire de la fabrication de l'acide chlorhydrique.

Il forme de longs prismes droits transparents que l'air effleurit. L'eau le dissout ; il est plus soluble à 36 degrés qu'à toute autre température. Sa dissolution dans l'acide chlorhydrique s'accompagne d'une réfrigération intense.

Son principal usage est la fabrication du carbonate de soude. On l'emploie aussi pour faire les verres communs.

AZOTATE DE SOUDE.

$$Na\,O,\,Az\,O^5 = 85.$$

146. Ce sel se trouve en bancs énormes au Chili, mélangé à 30 pour 100 environ de terre, et à des quantités, petites sans doute, mais exploitables, d'iodure et d'iodate.

Ce sel cristallise en beaux rhomboèdres anhydres. Il est un peu déliquescent. Il sert à la fabrication de l'acide nitrique (59).

AZOTATE DE POTASSE.

$$KO,\,Az\,O^5 = 101{,}14.$$

SYNONYMES : nitre, salpêtre, nitrate de potasse.

147. Les nitrates de soude, de potasse, de chaux et de magnésie, et surtout ces deux derniers, sont très-répandus dans la nature, et nous avons analysé (59) les circonstances dans lesquelles ils se forment.

Aujourd'hui le nitre s'obtient en faisant bouillir une dissolution de chlorure de potassium avec de l'azotate de soude.

Quatre sels existent dans la liqueur :

$$K\,Cl,$$
$$Na\,Cl,$$
$$Na\,O,\,AzO^5,$$
$$KO,Az\,O^5.$$

Le chlorure de sodium jouit de la propriété d'être à peu près *aussi soluble* à froid qu'à chaud, et de plus il est de ces quatre *sels le moins* soluble à chaud ; dès lors, si l'on fait bouillir la so

lution pour chasser l'eau, le sel qui se précipitera le premier sera le chlorure de sodium. On sépare ce sel pendant l'ébullition au moyen de grandes cuillères, puis lorsqu'il cesse de se précipiter on laisse refroidir. L'azotate de potasse est très-soluble à chaud, mais peu soluble à froid :

100 p. d'eau à	0°	dissolvent	13 p.	de salpêtre.
»	115°	»	315 p.	» .

Le nitre est le moins soluble des quatre sels à la température ordinaire; dès lors la liqueur, abandonnée au refroidissement, dépose ce sel. On recueille les cristaux, on les purifie par une ou deux nouvelles dissolutions dans l'eau bouillante et par une clarification avec de la colle, et on obtient le nitre raffiné, que l'on fait égoutter, et qu'on lave avec de l'eau saturée de nitre pour le débarrasser des dernières traces de chlorures.

Le nitre forme de beaux prismes hexagonaux à saveur fraîche et amère, fondant vers 300°, et se décomposant vers le rouge en oxygène et en azotite de potasse, destructible lui-même à une température plus haute.

Le nitre n'est pas déliquescent, il est très-oxydant. Ces propriétés le font employer pour la fabrication de la poudre à tirer et pour l'oxydation de certains corps tels que le bismuth et l'antimoine.

Les azotates alcalins agissent comme diurétiques à dose de 4 à 8 grammes. On administre le nitre en dissolution dans du vin blanc ou dans de l'eau de Seltz. Il a été indiqué aussi, à dose élevée (20, 40 grammes), comme contrastimulant dans le rhumatisme articulaire aigu.

Poudre. Dans tous les pays on est arrivé à peu près à la même composition pour la poudre. La poudre de guerre française est formée de :

Nitre raffiné.....	75,0
Soufre en canons pulvérisé.....	12,5
Charbon de bois léger (bourdaine, fusain).	12,5
	100,0

Si l'on cherche à quel nombre d'équivalents correspond ce dosage on trouve que c'est sensiblement à

1 équiv. nitre,
1 équiv. soufre,
3 équiv. charbon.

La poudre prend feu vers 300 degrés. L'eau l'altère en dissolvant le nitre, on doit donc la conserver à l'abri de l'humidité.

CHLORATE DE POTASSE.

$$K\,O, Cl\,O^5 = 122{,}5.$$

148. On obtenait autrefois ce sel en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse. La réaction est la suivante :

$$6\,Cl + 6\,K\,O = K\,O, Cl\,O^5 + 5\,K\,Cl.$$

Le chlorate se précipite en lames nacrées, et le chlorure de potassium reste en dissolution.

Aujourd'hui on fabrique le chlorate de potasse au moyen du chlorure de chaux. On le transforme par la chaleur en chlorate de chaux, et on traite celui-ci par du chlorure de potassium, qui forme du chlorure de calcium et du chlorate de potasse.

Il déflagre sur les charbons parce qu'il dégage son oxygène sous l'influence de la chaleur. Il sert à préparer l'oxygène (28). Il entre dans la composition de la pâte des allumettes au phosphore amorphe. Mêlé au soufre, il détone avec violence par le choc du marteau.

Hunt a constaté en 1847 l'influence heureuse du chlorate de potasse dans la gangrène de la bouche. Depuis on l'a employé contre la stomatite ulcéreuse et contre les ulcères atoniques.

Il réussit dans l'angine simple, le muguet, les aphtes, et on l'emploie même contre le croup et l'angine couenneuse.

EAU DE JAVEL.

149. On donne aujourd'hui ce nom à un mélange de chlorure de sodium et d'hypochlorite de soude que l'on fabrique pour les blanchisseurs.

On fait une solution de carbonate de soude à 5°; on y dirige un courant de chlore jusqu'à ce que, en prenant le volume d'un dé à coudre de ce liquide, il décolore deux dés de vin. La réaction du chlore est la suivante :

$$2\,Cl + 2\,Na\,O = Na\,Cl + Na\,O, Cl\,O.$$

Nous avons donné (66) des détails sur le pouvoir décolorant de ce corps.

SILICATES DE POTASSE ET DE SOUDE.

150. On a vu (118) leur préparation. Les bois et les tissus imprégnés des solutions de ces silicates se carbonisent lorsqu'on met le feu, mais l'enduit vitreux empêche l'air d'agir sur la substance organique et arrête la combustion.

Si, suivant les indications de M. Kuhlmann, on badigeonne des murailles calcaires avec une solution de silicate de potasse, il se forme du silicate de chaux, qui donne à la pierre une grande résistance. Il est à craindre que le carbonate de potasse, qui reste dans la pierre, ne la rende sujette à la nitrification.

BORATE DE SOUDE.

SYNONYMES : borax, tinkal.

151. Ce sel se retire, aux Indes, du fond de petits lacs qui se forment pendant la saison des pluies et qui se dessèchent complétement durant la saison chaude.

Aujourd'hui on le fabrique en Toscane au moyen de l'acide borique naturel (117), que l'on traite par le carbonate de soude : l'acide carbonique se dégage, et le borax cristallise par refroidissement. Les cristaux qui se déposent à une température supérieure à 56° sont octaédriques ; leur formule est :

$$Na\,O,\,2\,Bo\,O^3 + 5\,HO.$$

Ceux qui se forment au-dessous de 56° sont prismatiques ; leur formule est :

$$Na\,O,\,2\,Bo\,O^3 + 10\,HO.$$

Le borax chauffé se boursoufle en perdant de l'eau, et fond ensuite en un liquide incolore, qui s'étire en fils transparents. Le borax dissout les oxydes en se colorant de nuances variables et souvent caractéristiques.

On s'en sert, dans les essais au chalumeau, pour donner de la fusibilité aux faïences fines et au verre. On en saupoudre les métaux que l'on veut souder, afin de dissoudre l'oxyde qui se forme à la surface des parties chauffées.

Il s'emploie pour le traitement des aphtes, du muguet, des engelures.

PHOSPHATE DE SOUDE.

152. Nous avons vu (86) que le phosphate des os, $3(CaO)$, PhO^5, traité par l'acide sulfurique se change en phosphate acide $CaO\,2\,HO$, PhO^5.

Si l'on fait agir ce sel sur une dissolution de carbonate de soude il se forme un précipité de carbonate de chaux, et une dissolution de phosphate de soude, qui donne par l'évaporation des cristaux dont la formule brute, 2 NaO, PhO^5 + 25 HO, doit être écrite 2 NaO HO, PhO^5 + 24 HO (131). Ce sel est celui que l'on trouve dans les pharmacies.

Sa saveur est salée; il purge à la dose de 8 à 12 grammes.

SULFURES DE POTASSIUM ET DE SODIUM.

153. **Monosulfure de sodium. Sulfhydrate de soude.** — On fait passer un excès de gaz sulfhydrique lavé dans une solution de potasse marquant 1,33 au densimètre ou 36° Baumé. La liqueur sursaturée laisse déposer des cristaux incolores que l'on égoutte sur un entonnoir. On doit les conserver dans des flacons bien bouchés, parce qu'ils se sulfatisent à l'air. Ce sel contient du sulfhydrate de sulfure et du monosulfure.

Il sert à préparer des eaux sulfureuses et des bains de barèges artificiels.

Trisulfure de potassium impur, foie de soufre, ou sulfure de potasse. — On mêle dans un mortier

1 kilogr. fleur de soufre,
2 kilogr. carbonate de potasse,

et on fait fondre le mélange au bain de sable dans un matras en verre ou dans un creuset en terre muni de son couvercle. La matière se boursoufle; lorsque cette tuméfaction diminue, on liquéfie complétement la masse, on la laisse refroidir, et on la conserve à l'abri de l'air. Cette matière dissoute dans l'eau constitue le *foie de soufre*, , ou *sulfure de potasse liquide*.

En remplaçant dans cette préparation les 2000^{gr} de carbonate de potasse par 1400^{gr} de carbonate de soude desséché, on prépare un trisulfure de sodium impur, appelé *sulfure de soude*.

Pentasulfure de potassium impur. — On fait dissoudre au bain de sable :

1 kilogr. de fleur de soufre dans
3 kilogr. de solution de potasse à 1,32.

Cette solution marque 1,38. Elle contient du pentasulfure mêlé d'hyposulfite dont la présence ne gêne pas la réaction du *sulfure*.

Le plus ordinairement on remplace dans les hôpitaux ces préparations par celles qui suivent.

On prépare le monosulfure de potassium ou de sodium en calcinant avec du charbon les sulfates de ces métaux. On sépare le sulfure d'avec l'excès de charbon en traitant le mélange par l'eau, qui ne dissout que le sulfure. On évapore ensuite la liqueur rapidement pour que l'action de l'air ne le sulfatise pas.

On emploie souvent le trisulfure alcalin ; pour l'obtenir, on calcine avec une quantité convenable de soufre le mélange de sulfure et de charbon produit dans l'opération précédente. On peut aussi n'employer que la proportion convenable de charbon, et alors on ne reprend pas par l'eau, mais on fond la masse et on la coule.

Si l'on chauffe faiblement, le produit est un mélange de pentasulfure et d'hyposulfite. Lorsqu'au contraire on le calcine fortement, ces sels se détruisent, et l'on obtient un mélange de trisulfure et de sulfate.

Les sulfures alcalins sont des stimulants énergiques. Ils produisent une excitation rapide, non-seulement à la peau, mais encore sur tout le système respiratoire. Ils ont l'inconvénient d'être caustiques et doués d'une odeur fétide.

Le nitroprussiate de soude versé dans la solution d'un sulfure donne un précipité rouge pourpre, et ne donne rien dans la solution d'acide sulfhydrique. Ce caractère sert à distinguer cet acide des sulfures.

Les monosulfures donnent avec les sels de plomb un précipité noir, les polysulfures un précipité rouge brun.

Empoisonnements par les sulfures. — On cite de nombreux accidents arrivés avec les sulfures donnés en bains. Le foie de soufre agit non-seulement par lui-même, mais encore parce qu'il fournit de l'hydrogène sulfuré au contact des acides de l'estomac.

Les matières contenues dans l'estomac et les matières vomies sont jaunes verdâtres, elles dégagent l'odeur d'HS. Cette odeur ne suffirait pas pour indiquer l'empoisonnement, car il y a des sulfures dans les organes. Après ce premier examen on ajoute aux matières un peu d'eau, puis un acide, comme l'acide acétique ; il se dégage alors de l'hydrogène sulfuré, qu'on recueille dans une dissolution de sel de plomb. On pourrait aussi faire bouillir les matières avec l'acide azotique qui changerait les sulfures en sulfates.

Si l'empoisonnement est ancien, il est difficile de se pro-

noncer, par suite de la production de sulfures aux dépens des sulfates de l'économie.

Contrepoisons : boissons mucilagineuses abondantes, persulfate de fer en solution faible.

CHLORURE DE POTASSIUM. CHLORURE DE SODIUM.

$KCl = 74{,}64$ $NaCl = 58{,}50$.

154. Le chlorure de potassium se retire des varechs, et des résidus de la préparation du sucre et de l'alcool de betteraves.

M. Balard a montré que l'eau de mer de laquelle on a retiré le chlorure de sodium renferme différents sels alcalins, et que l'on peut en extraire notamment du sulfate de soude et du chlorure de potassium. Les procédés imaginés par M. Balard sont exploités dans une saline de la Méditerranée, et ils produiraient actuellement de fortes proportions de ces sels, si on n'avait pas trouvé dans ces années dernières, à Stassfurt en Prusse, des bancs considérables de chlorure de sodium et des divers sels de potasse, de soude et de magnésie qui existent dans l'eau de mer.

On a d'abord exploité le chlorure de sodium à Stassfurt. Le premier trou de sonde fut donné en 1839. Il rencontra le sel à 300 mètres. En 1851 on avait atteint 580 mètres, et on était encore dans la couche de sel. L'extraction du sel gemme commença en 1857.

En 1859 on reconnut que les couches supérieures renferment des sels magnésiens et potassiques, et alors on fit l'étude de ces terrains. L'étage inférieur a 107^m d'épaisseur, il est formé de bancs de sel gemme qui alternent avec des cordons d'anhydrite (sulfate de chaux anhydre).

Le deuxième étage a $31^m,50$ d'épaisseur. Il présente les mêmes caractères que le précédent, avec cette différence que l'anhydrite est remplacée par un cordon plus épais d'un mélange salin, appelé la *polyhalite*, qui a pour formule

$$2\,(CaO,SO^3) + MgO,SO^3 + KO,SO^3 + 2\,HO.$$

Le troisième étage a 28^m d'épaisseur. Il est formé de bancs alternatifs dont voici la nature et la composition moyennes :

Sel marin	65
Kiésérite ($MgO,SO^3 + HO$)	17
Chlorure double de potassium et de magnésium	16
Anhydrite	2

Le quatrième étage a 20^{m},50 d'épaisseur. Il contient surtout un chlorure double de potassium et de magnésium, dont la formule est K Cl, 2 Mg Cl + 2 H O, appelé la *carnallite*. Cet étage est formé en moyenne de :

Carnallite	55
Sel marin	25
Kiésérite	16
Chlorure de magnésium hydraté.	4

La régularité de ces couches, leur superposition suivant l'ordre de solubilité des sels, leur groupement d'après leurs affinités, tout prouve que ces sels étaient dissous, que l'eau s'est évaporée et desséchée lentement, et par suite que ces dépôts se sont formés au sein des eaux.

L'importance de ces gisements est considérable, parce que la culture de la betterave, du trèfle, etc., enlève chaque année à la terre des quantités énormes de potasse, et qu'une partie seulement de cet alcali revient au sol, car nous avons dit, en commençant cet article, que l'industrie va chercher le chlorure de potassium dans les résidus de la fabrication du sucre de betterave. Or, il est constaté d'une part que les betteraves pauvres en potasse sont pauvres en sucre, et d'autre part que les sels de potasse augmentent le rendement du trèfle, des betteraves et des pommes de terre, et donnent des produits dans lesquels ne se développe pas de maladie.

Nous conclurons de là que non-seulement il ne faut pas enlever de la potasse à l'agriculture, mais qu'il faut lui en fournir. La découverte des mines de Stassfurt est également un fait capital pour l'industrie, qui a besoin de potasse pour fabriquer l'alun, le chlorate et l'azotate de potasse.

Le chlorure de sodium cristallise en cubes comme le sel précédent, et ces cristaux s'accolent de façon à donner des pyramides creuses que l'on appelle *trémies*.

Le chlorure de sodium décrépite, puis il fond quand on le chauffe; il est même susceptible de se volatiliser. Il attaque la silice au rouge en présence de l'eau, et l'on tire parti de cette propriété pour faire un vernis sur certaines poteries en jetant du sel dans les fours où elles cuisent.

Il n'est pas déliquescent par lui-même; le sel qui se mouille à l'air doit cette propriété aux sels magnésiens qu'il renferme souvent.

On l'extrait soit des bancs de sel gemme, soit de l'eau de la

mer. Les principaux gisements de sel sont à Wielicza, en Pologne, à Stassfurt en Prusse, dans l'est de la France, et à Cardona, en Espagne. On l'exploite par puits et galeries quand il est pur, ou en faisant couler de l'eau dans la mine lorsqu'il est impur : l'eau chargée de sel remonte presque à la surface du sol, et une pompe suffit pour terminer l'ascension.

L'eau de l'Océan renferme environ 2,6 pour 100 de sel. Dans les pays chauds, et dans les pays tempérés comme le nôtre, on amène l'eau de mer, au moyen de vannes, dans un réservoir parfaitement glaisé, où elle se débarrasse des principales impuretés ; puis elle est conduite par une pente faible dans des bassins successifs, imperméables aussi, où elle est en couches de plus en plus minces. L'évaporation y est très-active sous l'influence du soleil et du vent : dans les premiers se dépose du carbonate et du sulfate de chaux ; l'eau n'est amenée dans les derniers, appelés *tables salantes*, que lorsqu'elle pèse 25° Baumé. Le sel se dépose sur le sol glaisé ; on l'enlève chaque jour, et on continue jusqu'à ce que l'eau marque 30°. On rejette alors ces eaux à la mer, à moins qu'on ne se propose d'en retirer les sels potassiques et magnésiens.

Dans les pays très-froids on amène l'eau dans des bassins, et on rejette à la mer les couches successives de glace qui se forment : l'expérience montre que la glace produite par une eau saline est formée d'eau presque pure. On arrive donc à concentrer ainsi le sel dans l'eau par le froid, puis on termine l'évaporation en soumettant l'eau très-réduite à l'action du feu.

BROMURE DE POTASSIUM.	IODURE DE POTASSIUM.
$KBr = 120{,}14.$	$KI = 166{,}14.$

155. Ces deux sels cristallisent en cubes comme les précédents.

L'iodure de potassium joue un grand rôle en médecine.

Pour le préparer on agite de l'iode avec une solution de potasse caustique à 30°, jusqu'à ce que la liqueur cesse de se décolorer, puis on ajoute alors un peu de potasse pour enlever l'iode en excès :

$$6\,I + 6\,KO = KO,IO^5 + 5\,KI.$$

On évapore la liqueur à sec, et on la chauffe dans une bassine en fer jusqu'à fusion tranquille. On dissout la masse dans *cinq* fois son poids d'eau, on filtre la solution, et on l'évapore

au bain de sable jusqu'à cristallisation. La calcination a pour but de décomposer l'iodate de potasse, de sorte que tout l'iode est transformé en iodure de potassium.

Autrefois on préparait l'iodure de potassium en agitant de l'iode avec du fer en présence de l'eau, puis on décomposait l'iodure de fer par du carbonate de potasse. Il se fait dans ce cas une dissolution d'iodure de potassium et un précipité de carbonate de fer, que l'on sépare par filtration.

Ce sel est incolore et anhydre. 100 p. d'eau en dissolvent 143 parties; la solution est rapide. L'alcool en dissout près du cinquième de son propre poids. L'iodure de potassium est susceptible de dissoudre d'assez fortes proportions d'iode en se colorant en brun foncé.

On reconnaîtra la présence du chlorure dans ce sel en versant du nitrate d'argent dans la solution, puis de l'ammoniaque : le chlorure d'argent se dissoudra. On filtrera et on ajoutera un excès d'acide nitrique dans la liqueur; s'il y avait un chlorure, on aurait un précipité blanc.

L'iodure de potassium contiendra du carbonate de potasse si en l'agitant avec un excès d'alcool il se forme une liqueur épaisse au-dessous de la solution alcoolique : ce liquide est une solution de carbonate de potasse dans l'eau de l'alcool. L'iodure du commerce en renferme 4 à 5 pour 100.

Pour reconnaître si l'iodure de potassium contient de l'iodate on ajoute à la solution quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Il se forme un précipité d'iode si les deux sels sont en présence, il ne s'en produit pas s'il n'existe qu'un des deux composés. L'iodure de potassium contenant de l'iodate fuse sur les charbons ardents; l'iodate ne se dissout pas dans l'alcool.

Les iodures et les bromures sont, comme l'iode et le brome, des agents altérants et caustiques.

On emploie l'iodure de potassium sous une foule de formes. En sirop : 20$^{gr.}$ de sirop renferment 0$^{gr.}$,50 d'iodure. En pommade : on en connaît diverses; la plus ordinaire est formée avec 4 d'iodure, 30 gr. d'axonge benzoïnée et la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le sel. On fait aussi une pommade iodurée avec 1 p. d'iode, 5 p. d'iodure, 40 p. d'axonge benzoïnée.

On fait encore des solutions rubéfiantes avec de l'iodure de potassium mêlé d'iode, et même on traite certains ulcères de mauvaise nature par une solution renfermant 1 d'iode, 1 d'iodure, 2 d'eau distillée.

156. Action de l'iodure de potassium sur l'économie. Son

emploi pour le traitement des affections saturnines et mercurielles. — Nous allons donner un résumé rapide du remarquable travail de M. Melsens sur l'iodure de potassium.

L'iodure de potassium ne présente par lui-même aucun danger, contrairement à l'opinion générale. Lorsqu'on fait usage de fortes doses de ce sel il arrive quelquefois un amaigrissement passager, un malaise général; mais ces effets disparaissent après la cessation de l'emploi du sel. Un chien a supporté l'iodure de potassium à la dose de 4 gr. par jour pendant un mois sans qu'il en soit résulté d'inconvénient. Cette innocuité n'existe pas dans les deux circonstances suivantes :

1° Lorsque ce sel renferme de l'iodate de potasse; celui-ci agit avec violence sur l'économie. A l'autopsie on ne trouve plus d'iodate, mais de l'iodure. L'urine d'un animal auquel on donne de l'iodate n'en renferme pas davantage, mais elle est fortement chargée d'iodure. Le pharmacien doit donc veiller avec le plus grand soin à ce que l'iodure de potassium ne renferme pas d'iodate, et il atteindra ce but en le fondant avec un peu de limaille de fer ou en le maintenant à l'état de fusion pendant quelque temps, et en conservant la solution avec une faible quantité de bicarbonate de soude de façon à le rendre légèrement alcalin et à éviter sa coloration en jaune.

2° L'iodure de potassium produit une action énergique et même toxique sur l'économie si la personne à qui on l'administre a été soumise à une médication mercurielle ou se trouve sous le coup d'une intoxication chronique par le plomb. Ce fait est la base de ses effets curatifs dans le traitement des affections mercurielles et saturnines et des accidents consécutifs de la syphilis.

Il est reconnu que les traitements mercuriels peuvent laisser du mercure dans le corps pendant plusieurs années; or si l'on administre *sans précaution* de l'iodure de potassium à une personne dont le corps contient du mercure, ce mercure devient soluble et tend à s'éliminer, mais alors il agit avec violence et peut produire un empoisonnement. Il en serait de même si la personne était sous l'influence d'une intoxication lente par le plomb. Si, au contraire, on l'administre d'abord à très-petite dose en la forçant peu à peu, le mercure ou le plomb s'éliminent peu à peu par les urines, et la guérison est certaine.

M. Melsens a établi sur ces faits une théorie pour le traitement des maladies métalliques : *rendre solubles les composés que l'économie peut garder, et faciliter l'excrétion en les associant à un corps qu'elle puisse éliminer avec la plus grande facilité.*

Les chlorures, les bromures et les iodures alcalins sont au premier rang de ces corps, parce qu'ils s'éliminent avec une grande abondance par les urines; ils lavent le corps en entraînant au dehors le composé métallique qui s'y est fixé. Cette médication est donc l'inverse de celle qu'on emploie d'ordinaire lorsqu'on donne un contrepoison : on cherche un corps qui rende le poison insoluble; tandis que dans la méthode de M. Melsens on rend soluble l'agent toxique qui s'est concentré dans l'économie et on l'entraîne au dehors.

M. Melsens a fait une grande quantité d'expériences, et on en a réalisé une foule dans les mines de mercure à Idria, à Almaden. M. Melsens conclut en disant :

« Les faits que j'ai observés me permettent d'affirmer que l'iodure de potassium amène toujours et avec certitude une amélioration notable, et ils m'ont conduit à admettre qu'aucun cas n'est assez grave pour que l'iodure de potassium ne parvienne pas à le guérir tant qu'il s'agit du tremblement mercuriel, pourvu que le malade veuille continuer à prendre l'iodure assez longtemps. Quant aux maladies chroniques dues aux intoxications par le plomb, elles sont plus longues et plus difficiles à guérir, et après plusieurs mois de traitement on trouve encore du plomb dans les urines. »

La base du traitement est le chlorure et surtout l'iodure de potassium. On peut les prendre en tisane, dans l'eau, dans de la bière non acide. Un régime spécial n'est pas nécessaire et le traitement n'oblige pas à quitter le travail.

Suivant M. Melsens, l'iodure de potassium administré dans les accidents consécutifs de la syphilis n'agit pas sur le virus syphilitique; en un mot, ce n'est pas un antisyphilitique. Ces accidents sont dus au mercure; ils constituent, en réalité, non pas une maladie syphilitique, mais une maladie mercurielle, et l'iodure de potassium enlève le mercure, source de la maladie. Ce sel remplit alors un double but : il dissout le mercure fixé dans l'économie, et par suite il agit comme le mercure, c'est-à-dire à la façon d'un antisyphilitique; puis il entraîne le mercure hors de l'économie, et il guérit la maladie mercurielle.

Le bromure de potassium s'administre quelquefois; on lui applique des formules analogues à celles de l'iodure de potassium.

CYANURE DE POTASSIUM, KCy.

157. On pulvérise du prussiate jaune de potasse desséché, puis

on le chauffe modérément, enfin on le porte au rouge dans un creuset en fer. On retire le creuset du feu lorsque la matière ne dégage plus de gaz, et on l'épuise par l'alcool bouillant : le cyanure de potassium se dissout, et il reste un résidu noir, formé de carbure de fer et de charbon.

On le prépare plus économiquement en fondant au rouge dans un creuset de fer un mélange de 3 p. de carbonate de potasse et de 8 p. de cyanure jaune. Le fer se précipite au fond du creuset, et le cyanure de potassium prend l'état liquide; on le décante. Dans ce cas il contient toujours une certaine quantité de cyanate alcalin.

Le cyanure de potassium se présente en plaques blanches ressemblant à la potasse. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il s'altère en présence de l'air, et répand l'odeur d'acide prussique; il contient alors du carbonate de potasse, et il devient incomplétement soluble dans l'alcool. On l'emploie en potion, en sirop et mieux en simple solution. Il est usité dans les mêmes cas que l'acide cyanhydrique, c'est-à-dire pour combattre les affections nerveuses.

Beaucoup de médecins ont l'habitude, lorsqu'ils ordonnent le cyanure de potassium, d'indiquer de le dissoudre dans l'eau de laurier-cerise, en vue probablement d'accroître l'action du médicament. Dans ce cas la liqueur se trouble peu de temps après sa préparation, et dépose une substance jaune (*benzoïne*). L'expérience a montré que la proportion d'acide cyanhydrique décroît au fur et à mesure de la précipitation de ce corps ; que les solutions faites avec l'eau de laurier-cerise s'appauvrissent plus vite que celles qu'on a préparées avec l'eau pure, et que les premières solutions s'enrichissent beaucoup plus vite que les secondes en ammoniaque, dont l'azote provient de l'acide cyanhydrique. Ainsi l'eau de laurier-cerise favorise la décomposition du cyanure de potassium, et ne doit pas être employée comme véhicule de ce sel.

158. **Caractères des sels de potasse et de soude.** — Pour reconnaître la potasse dans une liqueur on commence par faire une solution très-concentrée du sel, parce qu'aucun composé salin de ce métal n'est insoluble.

On verse dans cette solution :

de l'acide perchlorique :	précipité blanc cristallin ;
de l'acide tartrique	idem,
du sulfate d'alumine	idem.

Ces précipités ne se produisent souvent que par l'agitation vive de la liqueur.

Le meilleur moyen consiste à verser dans la liqueur une solution de bichlorure de platine. Il se forme par l'agitation un précipité jaune qui est un chlorure double, KCl, $Pt Cl^2$. Ce précipité est un peu soluble, mais il ne se dissout pas dans l'eau contenant son volume d'alcool : aussi, quand on veut doser la potasse, on étend la liqueur avec son volume d'alcool, et on lave le précipité sur un filtre avec de l'eau fortement alcoolisée. On calcine le filtre et on pèse le résidu, qui est formé de 1 équivalent de platine et de 1 équivalent de chlorure de potassium.

L'embarras est tout à fait grand lorsqu'il s'agit de reconnaître la soude. On ne connaît qu'un réactif, fort difficile à préparer, rapidement altérable, qui précipite cet alcali et ne précipite pas la potasse : c'est le biméta-antimoniate de potasse (M. Frémy) (102).

159. **Empoisonnements par la potasse et ses composés.** — L'action des alcalis caustiques sur l'organisme a la plus grande analogie avec celle des acides : ce sont, comme eux, des substances corrosives. Nous renvoyons pour les symptômes et les lésions à ce que nous avons dit (71). Les lésions sont plus étendues que dans le cas des acides ; les parois entières de l'estomac sont corrodées, ramollies, dissoutes.

Il est difficile de constater la présence des alcalis à l'état de liberté dans les matières vomies ou dans les viscères, à moins que l'on n'opère immédiatement après l'empoisonnement et qu'on ne les ait enfermées aussitôt dans des vases bouchés, parce que ces corps se carbonatent dans l'air.

Pour rechercher les alcalis on coupe l'estomac, les intestins en menus morceaux, et on les met en macération dans un flacon bouché, avec de l'eau distillée bouillie. Au bout de douze heures la bouillie est exprimée dans un linge, puis lavée, et le liquide est filtré. Ce liquide bleuit énergiquement le papier rouge de tournesol. On le divise en deux parties égales. Dans la première moitié on verse un excès de chlorure de barium, qui précipite tout le carbonate alcalin :

$$K O, C O^2 + Ba Cl = Ba O, C O^2 + K Cl,$$

On filtre le mélange ; s'il y a de l'alcali caustique la liqueur filtrée est fortement alcaline, parce qu'il s'est formé de la baryte ; on en prend le titre alcalimétrique. On fait un essai alcalimé-

trique avec l'autre moitié du liquide; ce qui donne la quantité d'alcali libre et carbonaté réunis (MM. Tardieu et Roussin).

L'eau de Javel, qui est entre les mains de tous les blanchisseurs, est la cause d'une foule d'empoisonnements et de suicides; 150 à 200 grammes suffisent pour causer la mort.

A l'autopsie des personnes empoisonnées par les chlorures décolorants on observe les caractères des empoisonnements par les alcalis et même par l'acide chlorhydrique. L'estomac exhale l'odeur du chlore si l'empoisonnement est récent. On peut alors traiter les matières suspectes par l'eau, et faire l'essai chlorométrique de ce liquide.

Si l'empoisonnement est ancien les hypochlorites sont détruits, et il ne reste plus que des chlorures alcalins. S'il s'agit, et c'est le cas ordinaire, du composé sodique, on ne peut pas se contenter d'y chercher le chlorure de sodium, car ce sel se rencontre dans l'économie animale; il faut doser le chlore, et faire un essai comparatif sur des organes d'animaux, ou comparer la quantité trouvée à celle qui existe dans l'homme à l'état normal.

Le nitrate de potasse, administré par erreur, au lieu du sulfate de soude ou du sulfate de magnésie, a causé plusieurs fois des empoisonnements accidentels; 8 à 12 grammes, suivant Orfila, 25 à 30 grammes d'après d'autres expérimentateurs, sont nécessaires pour amener la mort.

Pour reconnaître la présence de ce sel on traite par l'eau distillée les matières vomies, les liquides de l'estomac ou les organes coupés en morceaux. Si la liqueur est trop fortement chargée de substances animales on peut les séparer en parties par le dialyseur, puis on évapore la solution, qui donne des cristaux de nitre. On essaye sur la solution ou sur les cristaux les caractères des nitrates (61).

SELS AMMONIACAUX.

160. Ces sels se retirent aujourd'hui des eaux d'épuration du gaz et des eaux vannes qui proviennent de la vidange des fosses dans les grandes villes.

Ces liquides sont chauffés dans des vases en fer avec de la chaux, et les vapeurs, condensées dans des serpentins, sont recueillies dans des bacs renfermant des solutions d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. Si l'on a saturé par l'acide sulfurique, on évapore les solutions saturées jusqu'à cristallisa-

tion, et on les fait cristalliser une seconde fois pour débarrasser les cristaux de diverses matières noires. Si l'on a fait la saturation par l'acide chlorhydrique, on évapore à sec et on sublime le sel dans des fioles en verre ou mieux dans des chaudières hémisphériques en fonte, formées de deux parties réunies par des clavettes : le sel est placé dans l'hémisphère inférieur, la chaleur le sublime dans l'autre; après le refroidissement on sépare les hémisphères et on enlève le pain condensé dans la partie supérieure.

SULFATE D'AMMONIAQUE.

$$Az\,H^3\,H\,O,\,S\,O^3 = Az\,H^4\,O,\,S\,O^3 = 66.$$

Ce sel est isomorphe avec le sulfate de potasse, fusible à 140° et décomposable au-dessus de 180°.

On l'emploie pour fabriquer l'alun et le carbonate d'ammoniaque. On le fait entrer dans certains engrais artificiels.

CHLORHYDRATE D'AMMONIAQUE.

$$Az\,H^3,\,H\,Cl \text{ ou } Az\,H^4\,Cl = 53,5.$$

SYNONYME : sel ammoniac.

Nous venons de voir comment on peut préparer ce sel directement avec les eaux ammoniacales. Souvent on le fabrique en chauffant dans un des appareils de sublimation décrits plus haut un mélange de chlorure de sodium et de sulfate d'ammoniaque. La réaction s'exprime par l'égalité suivante :

$$Az\,H^4\,O,\,S\,O^3 + Na\,Cl = \underbrace{Az\,H^4\,Cl}_{\text{volatil.}} + \underbrace{Na\,O,\,S\,O^3}_{\text{fixe.}}$$

Il possède la saveur du sel ordinaire; il cristallise en cubes comme lui, et il est isomorphe avec ce sel et avec le chlorure de potassium. Il se dissout dans son poids d'eau bouillante et dans deux fois et demie son poids d'eau froide.

La chaleur le volatilise avant de le fondre. Il forme avec le chlorure de platine un chlorure double $Pt\,Cl^2 + Az\,H^4\,Cl$ jaune, peu soluble dans l'eau.

Ce sel nous a servi à préparer l'ammoniaque. On l'emploie pour la soudure des métaux : l'union des métaux ne peut avoir lieu que si leur surface est parfaitement décapée; or si l'on saupoudre les surfaces à souder avec ce sel, les oxydes sont

changés en chlorures, qui, étant volatils, laissent le métal parfaitement décapé.

Ce sel agit comme stimulant à l'intérieur. A l'extérieur il est résolutif et sédatif.

L'*azotate d'ammoniaque* nous a permis de préparer le protoxyde d'azote (55).

Le *phosphate d'ammoniaque* calciné (90) fournit l'acide métaphosphorique.

Si l'on met le feu à de la gaze ou à toute autre étoffe imprégnée d'une solution de ce sel, et qu'on mette le feu à un point de ce tissu, il se charbonne, mais l'acide phosphorique mis en liberté arrête la propagation du feu.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* est un réactif très-usité pour la séparation des métaux. On obtient sa dissolution en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à refus dans une solution d'ammoniaque, et en ajoutant ensuite à la liqueur autant d'ammoniaque qu'elle en renferme déjà.

Carbonates d'ammoniaque. Le seul usité est le sesqui-carbonate $2\,AzH^4O\,HO, 3\,CO^2$, que l'on prépare en chauffant dans l'appareil distillatoire un mélange de carbonate de chaux et de sel ammoniac. Une partie de l'ammoniaque se dégage :

$$3\,(CaO, CO^2) + 3\,AzH^4Cl = 3\,CaCl + AzH^3 + 2\,AzH^4O\,HO, 3\,CO^2.$$

Ce sel, appelé quelquefois *sous-carbonate d'ammoniaque, sel volatil anglais*, dégage de l'ammoniaque, et se change en bicarbonate à la température ordinaire; il a perdu alors sa transparence. Dans l'eau chaude il se transforme en carbonate neutre.

Ce sel, enfermé dans un flacon avec quelques gouttes d'une essence, constitue le sel volatil anglais, qui produit un dégagement léger et permanent d'ammoniaque.

Les gouttes céphaliques anglaises, l'huile de Sylvius en contiennent. C'est un agent énergique, que l'on administre dans les cas où l'ammoniaque est employée avec succès.

Caractères des sels ammoniacaux. — Ils précipitent, comme les sels de potasse et dans les mêmes conditions, par le sulfate d'alumine, l'acide tartrique et le bichlorure de platine. Le chlorure $Pt\,Cl^2, AzH^4Cl$ est jaune et insoluble dans l'eau fortement alcoolique. Il sert à doser l'ammoniaque, et l'on opère exactement comme pour la potasse (156); seulement le produit de la calcination est du platine métallique.

A côté de ces métaux se placent le *lithium*, connu depuis longtemps, qui se rencontre dans le lépidolithe et dans d'autres minéraux, et quatre métaux isolés nouvellement par la méthode d'analyse spectrale due à MM. Bunsen et Kirchoff : le *rubidium*, retiré du lépidolithe de Saxe ; le *cæsium*, trouvé par ces deux savants dans les eaux mères des salines de Durckeim ; le *thallium*, entrevu par M. Crookes et isolé par M. Lamy ; et l'*indium*, découvert par MM. Reichs et Richter dans certains minerais de zinc.

MÉTAUX ALCALINO-TERREUX.

Barium Ba = 68,5. Strontium Sr = 43,7. Calcium Ca = 20.

161. Ces métaux sont caractérisés :

Par leur facile oxydation,

Par l'existence de deux oxydes, MO, MO^2,

Par la non-réductibilité de ces oxydes par le charbon.

La baryte relie les métaux alcalins aux deux autres : la solubilité des trois protoxydes, la baryte, la strontiane et la chaux, va décroissant du premier au dernier ; le carbonate de baryte est indécomposable comme ceux des alcalis, le carbonate de strontiane est destructible à une haute température, le carbonate de chaux est plus facilement décomposable.

La chaux relie la baryte et la strontiane à la magnésie, au protoxyde de fer, à l'oxyde de zinc et au protoxyde de manganèse ; ainsi, le carbonate de chaux est susceptible de cristalliser sous deux formes incompatibles : l'une d'elles, l'aragonite, est isomorphe avec les carbonates de baryte et de strontiane ; l'autre, le spath d'Islande, est isomorphe avec les carbonates de magnésie, de fer, de zinc et de manganèse.

Baryte et composés. — La baryte BaO se prépare en calcinant lentement l'azotate de baryte dans un creuset de terre ou de porcelaine ; ce sel fond, puis se change en une masse spongieuse grise. La baryte est violemment attaquée par l'eau et par les acides ; la solution aqueuse, appelée *eau de baryte*, est fort alcaline et très-caustique, et elle donne des sels neutres au tournesol.

La baryte, chauffée dans l'oxygène ou dans l'air vers 350°, fixe un équivalent d'oxygène. Le bioxyde formé se détruit à une température plus haute. Ce bioxyde de barium est facilement réduit par l'hydrogène à l'état de baryte ; c'est un corps oxydant énergique.

Le sulfate de baryte (*spath pesant*) a une densité de 4,4. 200000 p. d'eau n'en dissolvent pas 1 p.; il est tout aussi insoluble dans les acides.

Ce sel se rencontre en Auvergne; son poids et sa blancheur le font employer pour donner du poids aux céruses, mais il n'en a pas le pouvoir couvrant.

Ce sel, chauffé au rouge avec un excès de charbon dans un creuset, fournit un résidu charbonneux de sulfure de barium. Si l'on épuise cette matière par de l'eau chaude, et qu'après avoir filtré la liqueur on y verse de l'acide nitrique ou de l'acide chlorhydrique, on obtient une dissolution d'azotate de baryte ou de chlorure de barium. L'évaporation des solutions fournira ces sels en cristaux.

Les sels de baryte sont vénéneux. Leur action se porte principalement sur le système nerveux, et les symptômes présentent de l'analogie avec ceux que fournissent les narcotiques.

La *strontiane* et ses sels ont la plus grande analogie avec la baryte et ses composés.

CALCIUM ET COMPOSÉS.

162. **Emploi des sels de chaux en thérapeutique.** — Nos os, nos humeurs, nos tissus renferment de la chaux, qui est puisée dans les aliments. Si, pour une cause ou une autre, les sels calcaires viennent à manquer à notre alimentation, il est nécessaire de les administrer en médicaments. Les yeux d'écrevisse, autrefois usités, avaient pour but de faire pénétrer dans l'organisme du carbonate de chaux, que l'on administre directement aujourd'hui, à l'état de craie précipitée et lavée, contre les aigreurs d'estomac.

L'eau de chaux a été employée avec succès par Trousseau dans les diarrhées qui accompagnent la dentition des enfants.

Le saccharatede chaux remplace l'eau de chaux avec avantage.

Diverses poudres au phosphate de chaux sont employées comme reconstituantes. La meilleure préparation de phosphate de chaux est la décoction blanche qui est formée d'eau sucrée et gommée contenant de la mie de pain et du phosphate de chaux précipité.

L'eau de chaux agitée avec de l'huile d'amande douce forme le liniment oléo-calcaires, excellent dans les cas de brûlure.

La chaux, CaO, est une base amorphe infusible. On tire parti de cette infusibilité pour produire la lumière de Drummond.

La chaux plongée dans l'eau en absorbe une forte proportion, et redevient sèche. Peu à peu cette chaux se fendille, s'échauffe au point de dégager des vapeurs d'eau très-abondantes, et se réduit en poudre fine. Plus la chaux est pure, et mieux elle est attaquée par l'eau, plus aussi la poudre obtenue est volumineuse : on dit alors que la chaux est *grasse*, qu'elle *foisonne* dans l'eau; et cette opération s'appelle *éteindre* de la chaux, ou encore changer la chaux *vive* en chaux *éteinte*. La chaux éteinte mise avec l'eau forme une bouillie que l'on nomme le *lait* de chaux, et celui-ci est susceptible de se dissoudre dans l'eau pour donner *l'eau de chaux*. Si l'on veut avoir de l'eau de chaux débarrassée de sels solubles étrangers, il faut commencer par agiter la chaux éteinte avec 30 ou 40 fois son poids et jeter celle-ci.

La chaux présente une exception à la règle des solubilités :

il faut 800 p. d'eau pour dissoudre 1 p. de chaux à 15°
et 1200 » » » » 100°.

L'eau de chaux bleuit le tournesol et se recouvre dans l'air d'une croûte blanche de carbonate de chaux.

Lorsque la chaux est impure, elle s'éteint mal et foisonne peu; on dit qu'elle est maigre.

La chaux s'emploie pour faire les mortiers, pour déféquer les jus sucrés dans la fabrication du sucre, pour épiler les peaux dans la tannerie, pour préparer le chlorure de chaux, la potasse, la soude et l'ammoniaque.

CARBONATE DE CHAUX.

$$CaO, CO^2 = 50.$$

163. Les minéralogistes ont décrit plus de 150 variétés naturelles de ce sel. Toutes se ramènent soit à la forme rhomboédrique, soit au système rhombique : c'est donc un corps dimorphe. On le rencontre en rhomboèdres parfaits et transparents : c'est le *spath d'Islande*, ou en dérivés du prisme droit à base rectangulaire, c'est l'*aragonite*.

Le spath a pour densité 2,7, l'aragonite, 2,9. Si l'on précipite à froid du carbonate de chaux en versant une solution de carbonate de soude dans un sel de chaux, on obtient des cristaux rhomboédriques. La liqueur est-elle chaude, les cristaux ont la forme de l'aragonite. *Enfin, si* l'on porte au rouge l'aragonite, *il s'en détache des feuillets* rhomboédriques.

La craie (*blanc d'Espagne, de Meudon*) est du carbonate de chaux amorphe; elle est formée par l'accumulation d'une immensité de coquillages microscopiques enfouis sous les eaux aux époques du monde antérieures à la nôtre.

Hales, ayant calciné de la craie dans un tube en fer extrêmement fort, parvint à fondre ce sel sous la forte pression produite par le gaz carbonique qui se dégagea du carbonate sous l'influence de la chaleur, car il trouva dans ce tube une matière fondue cristallisée comme le *marbre*. Nous conclurons de cette remarquable expérience et de l'analyse du marbre blanc que ce corps est du carbonate de chaux fondu par la pression dans la terre. Les marbres veinés et colorés doivent leurs teintes à des oxydes étrangers.

La pierre à bâtir qui constitue le terrain de la rive gauche de la Seine à Paris, le tuffeau de la Touraine sont formés de carbonate de chaux amorphe.

Le carbonate de chaux est à peu près insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans ce liquide à la faveur d'un excès d'acide carbonique. C'est ainsi que les eaux dissolvent à la surface de la terre d'immenses quantités de ce sel, qui pénètre ensuite dans les végétaux et dans les animaux, à la constitution desquels il est nécessaire.

Les eaux très-chargées de carbonate de chaux sont impropres à l'alimentation des chaudières à vapeur, parce qu'il se dépose sur les parois des incrustations très-adhérentes, qui forcent à augmenter la dose de combustible et peuvent produire même des explosions (39).

L'évaporation de ces eaux à l'air suffit même pour donner ce dépôt dans le fond de certaines fontaines (à Saint-Allyre en Auvergne, par exemple), et l'on tire parti de cette propriété pour déposer sur des objets organiques, tels que des œufs, des nids, des fleurs, une couche de carbonate de chaux qui les minéralise.

Les stalactites des voûtes, les stalagmites des grottes, ont la même origine.

Fabrication de la chaux. — La pierre à chaux est le carbonate de chaux commun. On en retire la chaux par la calcination. Cette opération se faisait autrefois dans des fours intermittents en briques. On réunissait ensemble de grosses pierres et on en formait une sorte de voûte qu'on recouvrait ensuite par d'autres pierres de façon à remplir le four, puis on brûlait sous cette arche de la tourbe ou un autre combustible à bas prix.

Aujourd'hui ces fours sont remplacés presque partout par des fours continus. On verse par le haut de l'appareil des couches alternatives de pierre à chaux et de combustible, et on retire la chaux au fur et à mesure qu'elle arrive dans le bas du four.

Chaux grasses. — La chaux faite avec du calcaire ordinaire presque pur est grasse, et se délite rapidement dans l'eau.

On l'éteint avec de l'eau, et on en fait une pâte épaisse avec de l'eau et du sable : c'est ce que l'on appelle un mortier à chaux grasse; il sert à relier les matériaux dans les constructions aériennes. La chaux s'unit à l'acide carbonique de l'air, et le carbonate formé soude le sable mécaniquement à la pierre en l'emprisonnant; il n'y a pas d'union chimique du sable et de la chaux. Si l'on plaçait un pareil mortier dans l'eau il se délayerait, et les pierres seraient aussitôt disjointes.

Chaux hydrauliques. — La pierre à chaux très-impure donne une chaux maigre, c'est-à-dire qui ne se délite pas, et il en résulte un mortier *aérien* de mauvaise qualité. Mais certains calcaires renfermant du silex, de la silice hydratée, ou surtout de l'argile (silicate d'alumine) fournissent par la calcination de la chaux, qui rend les plus grands services dans les constructions sous l'eau et que l'on appelle de la chaux *hydraulique*. Cette chaux délayée dans l'eau donne une pâte courte, qui fait prise plus ou moins vite, suivant la quantité du corps étranger, et qui acquiert une dureté pareille à celle de la pierre. Les chaux renfermant 25 pour 100 d'argile durcissent au bout de six à huit jours d'immersion, celles qui en contiennent 35, 38 pour 100 et plus ne s'éteignent plus du tout dans l'eau, mais elles y durcissent instantanément : ce sont les ciments.

On a trouvé de bons gisements de ces calcaires à Vassy, à Pouilly, à Boulogne-sur-Mer.

Un ingénieur des ponts et chaussées, mort récemment, Vicat, a donné la théorie de cette prise. En présence de l'eau, la silice, l'alumine, et la chaux fixent une certaine quantité d'eau et donnent des sels hydratés, dont la dureté et la compacité sont telles que l'eau est sans action sur eux. Il y a donc ici une action chimique, et non pas mécanique comme dans les mortiers aériens. D'après Vicat, il se ferait un silicate double d'alumine et de chaux hydraté; suivant MM. Rivot et Chatoney il se formerait du silicate et de l'aluminate de chaux hydratés.

Lorsque Vicat eut donné la théorie de cette solidification il

eut l'idée de faire des chaux hydrauliques directement, et aujourd'hui on en fabrique artificiellement d'immenses quantités en mêlant sous des meules 1 p. d'argile et 4 p. de craie, et en formant avec ce mélange des briquettes que l'on soumet à la dessiccation et à la calcination.

Les Romains connaissaient certains produits volcaniques, appelés *pouzzolanes*, qui, par le simple mélange avec de la chaux grasse, lui donnent la propriété de durcir sous l'eau.

Les argiles calcinées, les débris de briques, de tuiles, etc., se comportent comme les pouzzolanes naturelles, et on fait usage aujourd'hui de ces mélanges, appelés *mortiers hydrauliques*, dans les constructions sous l'eau.

Les chaux et les mortiers hydrauliques précédents sont attaqués par les sels de l'eau de mer. On fabrique depuis quelque temps des matières analogues, nommées *ciments de Portland*, qui ont le double avantage de ne pas faire prise instantanément, et de ne pas être attaquées par l'eau de mer. Ce résultat paraît dû à une cuisson très-forte et à la présence d'une petite quantité de sel alcalin tel que le chlorure de sodium.

SULFATE DE CHAUX.

164. Nous avons vu, à propos des chlorures alcalins naturels (154), que le sulfate de chaux existe dans la nature à l'état anhydre (*anhydrite*). On rencontre aussi le sulfate de chaux hydraté, c'est le gypse, ou pierre à plâtre, $CaO,SO^3\,2HO$. Ce corps se trouve abondamment sur la rive droite de la Seine à Paris. Les buttes Chaumont, Montreuil, Montmartre ont été ou sont le siége d'exploitations importantes de cette matière.

Elle cristallise dans le système klinorhombique; ce sont d'ordinaire de petits cristaux enchevêtrés, ou des masses lenticulaires aplaties. On la rencontre aussi en masses feuilletées, transparentes sur une petite épaisseur, qui ont la forme du fer d'une lance. Ces cristaux se séparent facilement en feuillets très-minces. Leur dureté est si faible qu'ils sont rayés par l'ongle.

L'eau en dissout plus de 2 millièmes; cette solubilité présente un maximum vers 36, comme le sulfate de soude (145). Les eaux gypseuses sont impropres au savonnage, à la cuisson des légumes; elles donnent dans les chaudières des incrustations beaucoup plus adhérentes que le carbonate de chaux. On les désigne, avons-nous dit (39), sous le nom d'eaux séléniteuses.

Le gypse perd son eau à 130°. Si la calcination a été pro-

duite à une température inférieure à 160°, ce sel reprend facilement l'eau qu'il a perdue; lorsque la chaleur a dépassé ce point l'anhydrite formée a perdu la propriété de s'hydrater au contact de l'eau.

Le gypse faiblement calciné, gâché avec de l'eau, s'échauffe, emprisonne de l'eau, et la masse devient dure. La théorie est simple : la pierre à plâtre, devenue anhydre par la chaleur, reprend l'eau qu'elle a perdue; aussi le plâtre doit-il être conservé à l'abri de l'humidité. Cette matière sert à relier entre eux les matériaux de construction légers, à faire les moulures dans les appartements et le moulage des objets d'art.

Quand on veut faire une reproduction en plâtre, on entoure le moule d'un rebord en papier fort, on imbibe ce moule d'eau de savon, et on coule le plâtre gâché avec de l'eau et amené à l'état de bouillie claire. Au bout de quelque temps le plâtre a fait prise, et se détache sans difficulté du moule.

On donne au plâtre une certaine dureté en le gâchant avec une solution de colle forte; la matière solide obtenue s'appelle le *stuc* : elle est susceptible de prendre un beau poli, et en l'ajoutant à des oxydes métalliques diversement colorés on obtient du plâtre qui possède l'aspect du marbre, et qu'on emploie aujourd'hui dans les appartements en colonnes, etc. Le plâtre imbibé d'une solution de silicate alcalin prend à la cuisson une grande dureté. L'alun cuit avec le plâtre donne du brillant à la pâte.

Le plâtre est un excellent amendement pour les terres, surtout dans la création des prairies artificielles.

Pour fabriquer le plâtre on établit sous des hangars des arches avec de grosses pierres à plâtre, on charge ces voûtes de morceaux plus petits, puis on allume au-dessous un feu de fagots ou de combustible à longue flamme. Au bout de dix-huit à vingt-quatre heures, suivant l'épaisseur des tas, on éteint le feu, on brise les voûtes, on écarte les morceaux trop cuits ou imparfaitement calcinés, on broie les autres et on les passe au moulin.

Aux environs de Paris, à Vaujours, il existe des fours continus analogues aux fours à chaux.

CHLORURE DE CHAUX.

$Ca\,Cl, Ca\,O\,Cl\,O.$

165. Ce mélange salin se fabrique en dirigeant un courant de chlore sur de la chaux éteinte. Il faut avoir soin de maintenir

constamment un excès de chaux, et d'éviter l'élévation de la température, afin que l'hypochlorite ne se transforme pas en chlorate. La chaux éteinte est placée sur des tablettes en bois, ou sur des étagères en maçonnerie enduites de bitume.

Le chlorure de chaux ne dégage du chlore qu'au contact des acides, et proportionnellement à la quantité d'acide; il dégage tout le chlore qui est entré dans sa fabrication, comme nous l'avons expliqué en détail (83).

Ce sel est très-soluble dans l'eau froide. L'eau bouillante le transforme en chlorate,

$$3\,(CaO,ClO) = 2\,CaCl + CaO,ClO^5.$$

Cette réaction est utilisée pour fabriquer le chlorate de potasse.

Essai chlorométrique. — 1° Le chlore libre et les chlorures décolorants mis au contact d'un acide changent l'acide arsénieux en acide arsénique.

$$2\,Cl + 2\,HO + AsO^3 = 2\,HCl + AsO^5.$$

Il faut 1 litre de chlore sec, mesuré à 0° et sous la pression de 76$^{c.}$, pour oxyder 4^{gr},436 d'acide arsénieux.

2° Le chlore libre, les chlorures décolorants mis au contact des acides décolorent l'indigo; mais s'il y a en présence de l'indigo et de l'acide arsénieux, le chlore n'agira sur l'indigo qu'après que tout l'acide arsénieux sera transformé en acide arsénique.

Il faut d'abord préparer la liqueur chlorométrique. A cet effet, on pèse 4^{gr},436 d'acide arsénieux pulvérisé, et on le dissout à chaud dans un demi-litre d'eau, environ, acidulée par l'acide chlorhydrique. On verse le liquide dans un ballon jaugé d'un litre, on lave le premier vase plusieurs fois avec de l'eau qu'on verse dans le ballon, et on en forme un litre. On refroidit le ballon dans un seau d'eau de puits fraîche, et on complète exactement le litre avec de l'eau.

Il est clair que 1 centimètre cube de cette solution arsénieuse exige 1 centimètre cube de gaz *chlore* pour se changer en acide arsénique.

Pour faire l'essai d'un chlorure de chaux on en pèse 10 grammes, on les délaye dans de l'eau placée dans un mortier, on lave plusieurs fois le mortier, et on fait un litre de liqueur.

On remplit une burette graduée avec ce liquide, et l'autre

part on introduit dans un petit vase plat, au moyen d'une pipette graduée, $10^{c.c.}$ de liqueur normale chlorométrique, que l'on colore par une goutte ou deux de solution sulfurique d'indigo; puis on verse goutte à goutte la liqueur chlorée dans le vase plat, que l'on agite sans cesse. On s'arrête au moment où l'indigo se décolore, et on lit le volume de solution de chlore qui a été consommé. Supposons qu'il en ait fallu $8^{c.c.}$, cela signifie

que ces 8 c.c. contiennent 10 c.c. de gaz chlore,

ou que 1 c.c. contient $\frac{10}{8}$ c.c de ce gaz, soit 1 c.c., 25,

ou que les 1000 c.c. contiennent $\frac{10000}{8}$, soit 1 lit., 250.

Mais ce litre de liquide ne contient que $10^{gr.}$ de chlorure de chaux, par conséquent 1 kilogramme de ce chlorure dégagera 1250 litres de chlore.

On dit que le titre du chlorure de chaux essayé est de 125. De telle sorte qu'en résumé l'on obtiendra le titre en divisant 10 par le nombre de centimètres cubes consommés et en multipliant le résultat par 100. On vérifie cet essai par un ou deux autres, en ayant soin de n'ajouter l'indigo qu'à la fin de l'opération, lorsqu'on approche du point où l'acide arsénieux a été presque totalement oxydé.

PHOSPHATES DE CHAUX.

166. Nous avons fait connaître la composition du phosphate de chaux des os, 3 CaO, PhO^5, et celle du phosphate acide de chaux qui résulte du traitement du sel précédent par l'acide sulfurique. Le phosphate de chaux des os se dissout facilement dans les acides les plus faibles; un os placé dans une bouteille d'eau de Seltz s'y ramollit en vingt-quatre heures : le phosphate est dissous, et la matière organique reste, de sorte que la forme de l'os est conservée, mais la rigidité, qui lui est donnée par le sel calcaire, a disparu.

Certaines solutions, celles des chlorures, bromures, iodures alcalins, dissolvent aussi un peu le phosphate de chaux. On comprend la raison qui nous fait insister sur cette solubilité : le phosphate de chaux entre dans la constitution des tissus des végétaux et des animaux, et nous devions expliquer comment ce sel peut y pénétrer.

Depuis un certain nombre d'années l'agriculture consomme de fortes proportions de ce sel, et on se préoccupe d'en re-

chercher les gisements. On a trouvé en Espagne et dans plusieurs parties de l'Angleterre et de la France des coquilles fossiles, mêlées d'ossements fossiles et de masses arrondies en rognons, nommées *coprolithes*, qui paraissent être les excréments de grands sauriens dont les ossemens sont dans les mêmes couches; on en a rencontré aussi près du Havre, dans l'Allier, dans le Pas-de-Calais, en Normandie, dans le Boulonnais, près de Lille, à Auteuil auprès de Paris. Ces ossements, coprolithes ou nodules, renferment de 50 à 85 pour 100 de phosphate de chaux mêlé à de l'argile, de la craie, du charbon, des silicates. Ces matières doivent subir une préparation avant d'être employées par l'agriculteur, parce que jetées sur les terres, même à l'état d'une poudre fine, elles ne se dissolvent que fort difficilement dans les acides.

On a essayé en France de dissoudre le phosphate de chaux par l'acide chlorhydrique, et de le reprécipiter, car il est alors assimilable; mais l'attaque à l'acide n'est pas complète. Les Anglais fabriquent et consomment d'immenses quantités de ces matières à l'état de superphosphate de chaux. Le phosphate minéral pulvérisé est mélangé avec de l'acide sulfurique concentré le mieux possible, afin que cet acide pénètre dans toute la masse, puis l'excès d'acide est saturé par de la chaux, des cendres, de la poudre d'os. On règle la quantité d'acide sulfurique sur la proportion de phosphate et de carbonate trouvés dans le phosphate naturel.

Le *chlorure de calcium* se prépare en dissolvant la craie dans l'acide chlorhydrique, et en évaporant, puis calcinant le résidu. Ce sel sert à l'état anhydre pour dessécher les corps, parce qu'il a une grande tendance à fixer 6 équivalents d'eau. Le chlorure cristallisé produit en se dissolvant un froid suffisant pour congeler du mercure.

Le *fluorure de calcium* (*spath fluor*) est un minéral, cristallisé en beaux cubes colorés en vert ou en violet, dont la poudre s'emploie comme fondant, et pour préparer l'acide fluorhydrique. Il devient phosphorescent par la chaleur.

167. Caractères des sels de baryte, de strontiane et de chaux.

Potasse, soude. — Précipité blanc d'hydrate de ces bases.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate de ces bases.

Sulfates alcalins ou acide sulfurique. — Précipité blanc avec les

sels des deux premiers métaux, même dans les liqueurs très-étendues; les sels de chaux ne précipitent pas si la solution est très-diluée, parce que le sulfate de chaux est loin d'être insoluble.

Oxalate d'ammoniaque. — Les sels de ces trois métaux précipitent en blanc, mais le précipité formé dans les sels de chaux est seul insoluble dans les acides faibles comme l'acide acétique.

Les sels de baryte colorent les flammes en vert,
» » strontiane » » » rouge,
» » chaux » » » jaune.

MAGNÉSIUM ET SES COMPOSÉS.

168. Le magnésium ne peut être éloigné, d'une part, de la chaux, et d'autre part, du manganèse, du zinc et du fer.

Emplois en thérapeutique. — Ces corps sont des purgatifs. La magnésie, le citrate de cette base sont simplement laxatifs; le sulfate et les autres sels agissent avec plus d'activité, et sont réellement purgatifs.

On a beaucoup varié la forme des préparations magnésiennes, et on commence à administrer en France des sels granulés purgatifs qui font effervescence avec l'eau; ces sels sont très-usités en Angleterre. Ce sont, en résumé, des sels magnésiens mêlés au bicarbonate de soude et aux acides citrique et tartrique.

Magnésium. — Ce métal, découvert par M. Bussy, se prépare en jetant dans un creuset rouge un mélange de

Chlorure de magnésium	en	morceaux		6
Sodium coupé	»	»	»	1
Spath fluor	»	»	»	1
Chlorure de sodium		»	»	1.

La réaction est violente (MM. H. Deville et Caron). Lorsque le mélange est fondu, on l'agite avec une tige de fer, et on laisse refroidir.

Ce métal est d'un blanc d'argent; il fond vers 500° et il distille vers 1000°. Il se ternit à l'air, il décompose l'eau à 100°, il brûle au rouge avec un éclat éblouissant.

OXYDE DE MAGNÉSIUM.

$MgO = 20.$

SYNONYME : magnésie calcinée.

169. On calcine l'hydrocarbonate de magnésie dans un creuset en terre, ou dans un vase en terre nommé *camion*, recouvert

d'un autre vase pareil, percé et assujetti au premier par un fil de fer assez fort.

L'hydrocarbonate a été préalablement pulvérisé par frottement sur un tapis. On ne chauffe pas au delà du rouge naissant, afin de ne pas augmenter la densité de la magnésie et de ne pas diminuer sa solubilité dans les acides.

On obtiendra une magnésie dense, appelée *magnésie anglaise*, en faisant une pâte ferme avec de la magnésie blanche et un peu d'eau, séchant cette matière, et la calcinant fortement.

La magnésie pure se dissout sans faire effervescence dans les acides. Dissoute dans l'acide chorhydrique, elle ne précipite pas à froid par le bicarbonate de soude.

Cette base est blanche et infusible. L'eau en dissout des traces, et acquiert la propriété de verdir le sirop de violettes. Elle sature les acides les plus forts, et s'y dissout d'autant mieux qu'elle a été moins calcinée.

Peu calcinée, elle est un bon contrepoison de l'acide arsénieux.

On trouve dans la nature l'hydrate MgO HO, appelé *brucite*. Si l'on fait bouillir de la magnésie pendant 15 à 20 minutes avec 20 à 30 fois son poids d'eau, elle se change en un hydrate qui renferme 31 pour 100 d'eau.

Ce corps est employé à petite dose contre les aigreurs d'estomac. A haute dose il est purgatif.

Magnésie blanche. — Ce corps est l'hydrocarbonate

$$4\,MgO,HO\,3\,CO^2 + 3\,Aq,$$

que l'on prépare en versant l'une dans l'autre des solutions chaudes de sulfate de magnésie et de carbonate de soude. Il se forme un précipité gélatineux, qui lavé et séché à basse température forme des pains dont la légèreté est surprenante.

Il donne 42 pour 100 de son poids de magnésie.

Le carbonate neutre de magnésie (*giobertite*) est isomorphe avec le spath d'Islande (163). Il se rencontre rarement à l'état neutre dans la nature, mais associé au carbonate de chaux il forme un minéral très-commun, appelé la *dolomie*.

SULFATE DE MAGNÉSIE.

$$MgO,SO^3 + 7\,HO = 123.$$

SYNONYMES : Sels d'Epsom, de Sedlitz.

170. Ce sel est le principe amer des eaux de Pullna, d'Epsom, de Sedlitz. On le prépare soit en évaporant ces eaux, soit en trai-

tant la dolomie par l'acide sulfurique étendu ; la liqueur évaporée laisse d'abord déposer du sulfate de chaux, puis le sulfate de magnésie cristallise par le refroidissement.

Ce sel est blanc, cristallisé, très-amer.

Ces cristaux renferment des proportions d'eau qui varient beaucoup avec la température.

100 p. d'eau dissolvent 26 p. de ce sel anhydre à 0°,
» » » 73 p. » » 100°.

Il fond vers le rouge, et se décompose à une température plus élevée.

PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN.

$$2\,MgO\,AzH^4O,PhO^5 + 12\,HO.$$

Ce sel se dépose dans les urines qui se putréfient ; il forme des calculs urinaires. Il sert à doser la magnésie et l'acide phosphorique.

CHLORURE DE MAGNÉSIUM.

$$MgCl + 5\,HO.$$

Ce corps se prépare en dissolvant la magnésie blanche dans l'acide chlorhydrique, et en évaporant la liqueur jusqu'à ce que la solution bouillante marque 1,38 au densimètre. Il est très-déliquescent.

Ce chlorure anhydre sert à préparer le magnésium.

171. **Caractères des sels de magnésie.** — Saveur amère.

Potasse ou soude. — Précipité blanc d'oxyde hydraté.

Carbonate de ces bases. — Précipité blanc d'hydrocarbonate.

Ammoniaque. — Précipité faible, car la moitié de la magnésie seulement se précipite. Le reste forme un sel ammoniaco-magnésien soluble ; et même, si la liqueur contient un sel ammoniacal, toute la magnésie reste en dissolution.

Pour doser la magnésie dans une solution, on commence par verser du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque ; puis on y ajoute du phosphate de soude. Il se produit par l'agitation un précipité cristallin, qu'il ne faut pas recueillir aussitôt, car il ne se forme en totalité qu'avec le temps. Au bout de dix-huit à vingt-quatre heures on le jette sur un filtre, on le lave avec de l'eau ammoniacale, puis on calcine le filtre. L'ammoniaque est chassée par la chaleur, et il reste du phosphate de magnésie $2\,MgO,PhO^6$, que l'on pèse.

ZINC ET SES COMPOSÉS.

172. **Emplois des sels de zinc en thérapeutique.** — L'oxyde de zinc et les sels de zinc sont des astringents.

L'oxyde de zinc s'emploie mêlé à l'axonge, à la poudre d'amidon, contre certaines maladies de la peau, l'eczéma, les brûlures. On fait usage d'un cérat à l'oxyde de zinc contre les conjonctivites et les blépharites.

Le sulfate de zinc est un des astringents les plus fréquemment employés, et on l'indique surtout contre les flueurs et dans les maladies inflammatoires des yeux.

Enfin, le sulfate, l'acétate et le valérianate de zinc sont indiqués comme antispasmodiques, et usités dans le traitement de l'épilepsie.

ZINC MÉTALLIQUE.

Zn = 32,75.

La calamine (*carbonate de zinc silicaté*) et la blende (*zinc sulfuré*) sont les minerais de ce métal.

Pour le retirer de la calamine on calcine le minerai, ce qui fournit de l'oxyde de zinc. Pour l'extraire de la blende on grille le minerai, ce qui donne encore de l'oxyde. Puis on réduit cet oxyde par le charbon.

La manière d'opérer la réduction est variable avec le pays. En Belgique on place le mélange dans des tubes cylindriques en terre fermés par un bout (*fig.* 90). L'extrémité libre de ces tubes

Fig. 90.

s'emboîte dans un cône en fonte emmanché lui-même dans un cône en tôle. Le premier tube est porté au rouge vif dans un fourneau, les deux autres sont à l'air libre et servent de récipient. Le zinc se condense en grande partie dans le cône en fonte; la matière retenue dans le cône en tôle renferme, outre du zinc, une substance brune, nommée *cadmie*, qui renferme un métal, plus volatil et plus oxydable que le zinc, appelé le *cadmium*.

Le minerai silésien est de la blende. Ce produit, après son grillage, est calciné avec le charbon dans de grande moufles en terre réfractaire. Le zinc distille à travers des tubes en terre, et se condense dans un récipient placé dessous.

En Angleterre, le mélange d'oxyde de zinc et de charbon est distillé dans des creusets fermés par le haut, et portant dans le fond une ouverture qui donne passage à un tube en fer dont l'autre extrémité plonge dans un creuset faisant l'office de récipient.

On purifie le zinc du commerce en distillant dans une cornue de grès de l'oxyde de zinc pur intimement mélangé avec du charbon. Le métal est recueilli dans une terrine pleine d'eau placée dessous l'ouverture de la cornue.

Le zinc est un métal blanc bleuâtre, cristallin. Sa densité oscille entre 6, 8 et 7,2. Il est cassant à froid et vers 200°; on ne peut le laminer qu'à une température intermédiaire. Il fond vers 410°, et il bout vers 900°.

Il se recouvre à l'air d'une pellicule très-mince d'hydrocarbonate, qui, adhérant fortement au métal, le préserve de l'oxydation. Il diffère en ce point du fer, dont l'oxyde s'écaille, et laisse à nu le métal qui se ronge jusqu'au centre. M. Sorel a fait de cette propriété du zinc une application extrêmement heureuse, qu'on appelle, assez improprement du reste, la *galvanisation* du fer. On plonge de la tôle, ou du fil de fer, dans un bain de zinc fondu, et on les en retire quelques instants après. Le fer se recouvre d'une couche mince de zinc qui le préserve de l'oxydation.

Le zinc brûle dans l'air en répandant une belle lueur verte; il se forme l'oxyde ZnO.

Le soufre distille sur le zinc sans l'attaquer. Le chlore, le brome, l'iode s'y combinent directement.

Le zinc est rapidement dissous par l'acide chlorhydrique et par l'acide sulfurique étendu (*préparation de l'hydrogène*). Le zinc très-pur, obtenu par plusieurs distillations, est à peine attaqué par ces acides; son oxydation a lieu soudainement si on le touche avec du cuivre ou avec tout autre métal plus électro-négatif.

Les solutions alcalines réagissent à froid sur le zinc, et donnent de l'hydrogène et une combinaison d'oxyde de zinc avec l'alcali.

On fait aujourd'hui des toitures très-légères avec des feuilles de zinc agrafées les unes sur les autres. Le zinc entre dans la constitution du laiton (*cuivre jaune*).

OXYDE DE ZINC.

Zn O = 40,75.

Synonymes : blanc de zinc. Pompholix.

173. Cet oxyde s'obtient en grand dans les arts. Le zinc est

volatilisé par la chaleur, et sa vapeur oxydée par l'air est entraînée dans des chambres de condensation.

On introduit 30 à 40 kil. de zinc dans des cornues, très-fortement chauffées, semblables à celles où l'on fabrique le gaz de l'éclairage. La vapeur métallique s'échappe avec rapidité par l'ouverture de la cornue; elle rencontre en ce point un vif courant d'air, appelé par la cheminée de l'usine, et elle brûle avec une flamme éblouissante. L'oxyde, suspendu dans l'air en flocons légers, est entraîné par ce gaz, et se condense dans une longue série de tubes et de chambres en tôle où l'on a ménagé des obstacles qui l'arrêtent de telle sorte que l'air arrive à la cheminée à peu près débarrassé d'oxyde.

Quelquefois on fait une opération analogue en pharmacie. On chauffe du zinc dans un creuset de terre légèrement incliné qu'on laisse entr'ouvert; le métal se volatilise et s'oxyde à la surface du bain. On retire l'oxyde avec une petite cuiller en fer; on rejette les premières portions, qui sont jaunes, et on passe le reste sur un tamis pour séparer un peu de zinc entraîné.

Aujourd'hui cet oxyde, qui est d'un blanc magnifique, rivalise avec le blanc de plomb pour les peintures des appartements. Il a sur ce dernier le double avantage de ne pas être toxique et de ne pas noircir sous l'influence des émanations sulfhydriques; mais il couvre moins que lui, et de plus il doit être délayé dans une huile rendue siccative, parce qu'il n'a pas, comme la céruse, la propriété de faire sécher les huiles.

Le blanc de zinc devient jaune lorsqu'on le porte au rouge; il reprend sa teinte par le refroidissement. Le charbon le détruit au rouge ainsi que l'hydrogène. Il est isomorphe avec la magnésie. C'est une base faible, car il ne fixe pas l'acide carbonique de l'air et il donne des sels acides au tournesol. Il se dissout dans les alcalis pour former des composés analogues aux sels.

Le carbonate de zinc est isomorphe avec le spath d'Islande et les carbonates de magnésie, de manganèse et de fer.

SULFATE DE ZINC.

$$ZnO, SO^3 + 7\,HO = 143{,}75.$$

Synonyme : vitriol blanc.

Ce sel, isomorphe avec le sulfate de magnésie, est efflorescent, soluble dans le double de son poids d'eau froide et décomposable par le feu. Il a une saveur styptique.

On l'obtient au Hanovre par le grillage de certains sulfures exploités pour argent, plomb et cuivre. Il est le résidu des piles et de la préparation de l'hydrogène.

On l'emploie comme astringent, en lotions, en collyres.

CHLORURE DE ZINC.

$Zn\,Cl = 68{,}25.$

Ce sel se prépare en traitant à froid le zinc laminé par de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau. On décante le liquide, et on le soumet à un courant de chlore pour changer le chlorure ferreux Fe Cl en chlorure ferrique $Fe^2\,Cl^3$.

On porte ce liquide à l'ébullition, et on y ajoute de l'oxyde de zinc ($\frac{1}{100}$ du poids du zinc au plus), qui précipite tout le fer à l'état de peroxyde. On filtre sur du verre pilé ou de l'amiante, et l'on évapore à sec.

Ce corps est déliquescent; il fond vers 250°, et il ne distille qu'au rouge: aussi s'en sert-on quelquefois pour faire des bains à température un peu élevée.

M. Sorel a montré que l'oxyde de zinc délayé dans un poids de chlorure de zinc (à 58° B.) égal au sien produit un oxychlorure d'une extrême dureté, qui peut servir à faire des médailles ou des moulures.

On emploie une solution de chlorure de zinc pour les injections des cadavres avec

Chlorure de zinc fondu...	200 gr
Eau distillée.....	200 gr.

Faites dissoudre en ajoutant à l'eau la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique (3 grammes environ) pour dissoudre l'oxyde de zinc que contient toujours le chlorure fondu. Conservez dans un flacon bouché. Ce liquide marque 1,33 au densimètre (36° B.).

CYANURE DE ZINC.

Zn Cy.

Ce sel est quelquefois usité comme antispasmodique. On le prépare en précipitant une solution de sulfate de zinc par une solution de cyanure de potassium. C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans les cyanures alcalins avec lesquels il donne des cyanures doubles solubles.

Caractères des sels de zinc. — Incolores, à saveur styptique.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc, soluble dans un excès de ces alcalis.

Sulfures alcalins. — Précipité blanc de sulfure de zinc.

Prussiate rouge. — Précipité jaune sale. C'est le seul précipité coloré du zinc.

MANGANÈSE ET SES COMPOSÉS.

174. Ce métal, inséparable du magnésium et du zinc par suite de l'isomorphisme des protoxydes et des carbonates de ces métaux, est étroitement lié au fer, à l'aluminium et au chrome, en raison de l'isomorphisme des sesquioxydes de ces corps et de la propriété qu'ils possèdent de former des composés analogues appelés *aluns*.

Emploi des composés du manganèse en thérapeutique. — Fourcroy et Vauquelin ont signalé l'existence du manganèse dans les os, Gmelin dans le suc gastrique, Berzélius dans le lait. L'existence du manganèse dans le sang paraît probable. D'après M. Hannon, professeur à l'université de Bruxelles, ce corps serait nécessaire dans le sang, et il y aurait des cas de chlorose qui seraient spécialement dus à l'absence du manganèse dans le sang ; aussi emploie-t-on quelquefois en médecine le sulfate, l'iodure et le lactate de manganèse.

Le permanganate de potasse est un désinfectant puissant. Il est fréquemment employé en Angleterre à cet usage, et on commence à s'en servir en France. Ce que nous disons (177) au sujet de son altérabilité prouve que ce sel ne doit être prescrit qu'avec de l'eau pure, et que tous les liquides organiques le détruiraient avant qu'il ne pénétrât dans l'économie. Le linge lui-même l'attaque, de sorte qu'on doit l'appliquer sur de l'amiante. C'est d'ailleurs cette grande instabilité qui est cause de son énergie désinfectante. On l'emploie avec succès comme caustique et désinfectant pour le traitement des plaies cancéreuses et gangréneuses. Il a été recommandé contre le croup et l'angine couenneuse.

MANGANÈSE.

Mn = 27,5.

Ce métal est gris, très-dur, et très-difficilement fusible.

Il s'oxyde à l'air quand on le chauffe, il décompose l'eau vers 100°.

On le prépare en calcinant l'oxyde Mn^3O^4 avec du charbon. Celui-ci ne doit pas être en excès, parce que ce métal forme, ainsi que le fer, une sorte de fonte avec le charbon.

OXYDES DE MANGANÈSE.

Ces oxydes offrent une série aussi régulière que nombreuse. On connaît :

le protoxyde MnO, isomorphe avec les oxydes MgO, ZnO,
l'oxyde salin $Mn^3O^4 = MnO, Mn^2O^3$,
le sesquioxyde Mn^2O^3, isomorphe avec Fe^2O^3, Al^2O^3, Cr^2O^3,
le bioxyde MnO^2,
l'acide manganique MnO^3,
l'acide permanganique Mn^2O^7.

Protoxyde, MnO. — On l'obtient sous forme d'une poudre verte en réduisant les autres oxydes par l'hydrogène. On prépare son hydrate en versant de la potasse dans un sel; il se précipite sous forme d'une matière gélatineuse, blanche, qui brunit aussitôt en se transformant en oxyde supérieur. Cet oxyde est une base peu énergique; ses sels ont une teinte blanc rosé; les deux principaux sont le sulfate et le chlorure. Ce dernier est le résidu de la fabrication du chlore; on l'emploie avec succès à la désinfection des fosses d'aisance : l'acide sulfhydrique est détruit et changé en un sulfure rosé insoluble dans l'eau :

$$MnCl + AzH^4S = MnS + AzH^4Cl.$$

Sesquioxyde, Mn^2O^3. — On le trouve dans la nature :

à l'état anhydre, c'est la *braunite*;
» hydraté, c'est l'*acerdèse*.

Cet oxyde peut donner avec l'acide sulfurique un sulfate dont la solution est rouge de sang, et ce sulfate est susceptible de fournir des aluns.

Oxyde salin, Mn^3O^4. — Cet oxyde constitue un minéral appelé *l'haussmanite*. Cet oxyde se forme toutes les fois que l'on grille un oxyde inférieur, ou que l'on calcine un oxyde supérieur : témoin la préparation de l'oxygène. Sa couleur rou-

geâtre le fait nommer d'ordinaire l'oxyde *rouge* de manganèse.

On doit écrire sa formule $Mn\,O,\ Mn^2\,O^3$, parce que sous l'influence des solutions alcalines il se détruit en ces deux oxydes.

175. **Bioxyde, $Mn\,O^2$.** — Ce corps, appelé souvent le *peroxyde* de manganèse, est le plus important de ses oxydes. Il est assez commun dans la nature, où on le rencontre cristallisé en prismes rhomboïdaux dont la teinte est grise et la poussière noire. Les minéralogistes le désignent sous le nom de *pyrolusite*.

Il sert surtout à fabriquer le chlore, l'oxygène, et les autres oxydes du manganèse.

Comme il est toujours plus ou moins impur, le commerce a grand intérêt à savoir la quantité de chlore que cet oxyde dégagera.

176. **Essai des manganèses.** — Le calcul prouve que $3^{gr.},98$ de bioxyde de manganèse pur dégagent 1 litre de gaz chlore à 0° sous la pression de $76^{c.m.}$

C'est pourquoi, après avoir mélangé le manganèse à essayer, on en pèse $3^{gr.},98$ (*fig.* 91). On les place dans un ballon de

Fig. 91.

$50^{c.c.}$ environ, on y verse $25^{c.c.}$ d'acide chlorhydrique, et on adapte aussitôt à ce vase un tube recourbé dont la seconde branche est assez longue pour pénétrer au centre d'un matras à long col.

La capacité de ce matras est d'un demi-litre à trois quarts de litre au plus. On le remplit d'eau alcaline presque jusqu'à la naissance du col du ballon; cette eau doit contenir 10 à 15 gr. de potasse.

L'appareil doit être incliné comme le montre la figure. On chauffe le petit ballon très-faiblement, de façon à entretenir un courant lent de chlore. On porte très-lentement le liquide à l'é-

bullition, puis on chauffe rapidement pendant quelques instants pour que la vapeur d'eau, produite en abondance, chasse tout le chlore dans la solution alcaline, et enfin on retire vivement le tube du grand ballon, sans quoi une absorption est inévitable.

On transvase la solution de chlore dans un ballon jaugé d'un litre, on rince le vase, on fait exactement un litre de liquide, on agite et on détermine son titre chlorométrique (165).

Si le bioxyde était chimiquement pur, il aurait dégagé un litre de gaz chlore; il faudrait donc $10^{c.c.}$ de liqueur chlorée pour $10^{c.c.}$ de liqueur normale, et par suite le titre serait 100. Par conséquent, si le titre trouvé est 60 ou 70, c'est que le manganèse renferme 60 ou 70 pour 100 de bioxyde.

Le sesquioxyde, l'oxyde salin du manganèse, dégage aussi du chlore, mais beaucoup moins que le peroxyde.

Deux manganèses peuvent avoir le même titre et posséder une valeur différente; en effet, si la gangue est calcaire, le manganèse consommera plus d'acide que dans le cas où elle est siliceuse. Il faut donc joindre à l'essai précédent celui qui suit.

On commence par préparer une solution alcaline de titre connu au moyen de la liqueur alcalimétrique (144). On détermine combien il faut de ce liquide pour saturer $25^{c.c.}$ d'acide chlorhydrique, puis on étend avec de l'eau la liqueur qui reste dans le petit ballon après l'essai du manganèse, et on détermine combien elle exige de liqueur alcaline titrée. La différence entre les deux volumes de liqueur consommés indique la quantité d'acide qui a été nécessaire pour attaquer les $3^{gr},98$ du manganèse.

Cet essai acidimétrique se fait de la même manière que l'essai alcalimétrique, avec cette différence que c'est la liqueur acide à essayer qui est placée dans le vase plat, et la liqueur alcaline titrée qui est dans la burette.

177. **Manganates et permanganates. Acide permanganique.** — Lorsqu'on chauffe pendant une demi-heure ou une heure, au-dessous du rouge sombre, à l'abri de l'air, un mélange de potasse et de bioxyde de manganèse, la matière verdit, par suite de la formation d'un manganate alcalin; il se forme du sesquioxyde de manganèse :

$$KO + 3\,MnO^2 = KO, MnO^3 + Mn^2O^3.$$

Si l'on opère en présence de l'air, l'oxygène de celui-ci ajoute son action à la précédente. La présence du nitre active encore la production du manganate.

La matière verte obtenue mise en macération dans l'eau froide produit une solution d'un vert foncé, qui évaporée dans le vide fournit ce manganate en petits cristaux.

Lorsqu'on cherche à retirer l'acide manganique de ce sel en ajoutant un acide, la liqueur se colore en rouge par la formation du sel d'un acide plus oxygéné, appelé l'acide *permanganique*. Un courant d'acide carbonique produit déjà cette décomposition, et c'est même le meilleur moyen d'obtenir le permanganate de potasse. L'acide ajouté s'empare de la moitié de la potasse, et le manganate se dédouble en permanganate et en un oxyde inférieur du manganèse. L'ébullition de la matière verte avec beaucoup d'eau suffit même.

La liqueur rouge filtrée sur de l'amiante fournit par l'évaporation de belles aiguilles rouges, à reflet métallique, de permanganate.

Ce sel est doué d'une puissance colorante très-grande ; mais on ne peut pas l'employer dans la teinture, parce que les permanganates et les manganates sont détruits par la poussière et par les matières organiques, et cette action est si énergique qu'on ne peut filtrer ces solutions sur du papier.

Le permanganate verdit en présence des bases ; cette réduction du permanganate en manganate paraît due aux azotites, aux cyanures ou aux matières organiques contenues dans la potasse. La solution verte ainsi régénérée est susceptible, en présence d'un excès d'acide, de reproduire le permanganate, de sorte qu'on obtient des liqueurs alternativement vertes et rouges. C'est en raison de cette circonstance que le produit de l'action de la potasse sur le bioxyde de manganèse est appelé le *caméléon minéral*.

Caractères des sels de protoxyde de manganèse. — Ils sont blancs teintés de rose.

Potasse. Soude. — Précipité blanc de protoxyde se changeant rapidement en sesquioxyde brun.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc de carbonate.

Sulfures alcalins. — Précipité blanc rosé de sulfure.

Une trace chauffée au rouge avec un fragment de potasse fournit une pâte verte, que les acides colorent en rouge.

FER ET SES COMPOSÉS.

Nous plaçons le fer à côté du manganèse parce que le carbonate de protoxyde et le sesquioxyde de ces métaux sont isomorphes.

178. Emploi du fer et de ses composés en médecine. — Le fer est à juste titre un des médicaments les plus préconisés. Il sert sous une foule de formes, et ses nombreuses préparations sont toujours administrées lorsqu'il s'agit de combattre un état maladif produit par une diminution dans les globules du sang. La médication ferrugineuse est essentiellement *reconstituante*, et parmi les médicaments ce sont ceux dont les effets sont les plus sûrs.

On a, suivant les époques, vanté outre mesure tel ou tel ferrugineux, et l'on a beaucoup discuté sur l'état auquel le fer pénètre dans l'économie sans être beaucoup plus avancé sur ce point. M. Quevenne a fait de nombreuses expériences sur ces sujets, et voici un résumé des quantités de fer que les diverses préparations introduisent dans le suc gastrique.

Un gramme de chacun des produits suivants a produit dans 200 grammes de suc gastrique la dissolution des quantités de fer métallique suivantes :

	gr.
Avec le fer réduit il s'est dissous.....	0,102
» fer en limaille.....	0,070
» éthiops martial.....	0,064
» protosulfate de fer.....	0,056
» persulfate.....	0,046
» protocarbonate	0,050
» lactate.....	0,040
» protochlorure.....	0,036
» tartrate de potasse et de fer..	0,022
» safran de mars.....	0,016

Le fer réduit serait donc absorbé en plus forte proportion que les autres préparations du fer. Voici la teneur en fer d'un gramme de ces préparations :

Fer réduit, limaille.....	1,00
Éthiops martial.....	0,72
Protosulfate de fer cristallisé.....	0,21
Persulfate de fer.....	0,28
Protocarbonate.....	0,47
Lactate.....	0,19
Protochlorure anhydre.....	0,43
Tartrate de potasse et de fer.....	0,21
Safran de mars.....	0,51
Chlorure ferrique.....	0,34
Iodure ferreux.....	0,18

FER MÉTALLIQUE.

Fe = 28.

179. **État naturel.** — On a trouvé le fer natif dans les aérolithes. Nous verrons qu'on le rencontre abondamment dans le sol à l'état d'oxydes, de carbonate, de sulfures, d'arséniures. Les oxydes et le carbonate sont les seuls minéraux que l'on puisse exploiter pour l'extraction du fer, parce que des traces de soufre et d'arsenic rendent ce métal aigre et cassant.

Préparation des minerais. — Le minerai de France est ordinairement le peroxyde de fer hydraté en grains, nommé la *limonite*. On commence par le débarrasser de l'argile qui en agglutine les grains (*débourbage*), soit en agitant le minerai à la pelle dans un courant d'eau, soit en le passant au *patouillet* : on donne ce nom à une caisse demi-cylindrique plongée dans un cours d'eau. Une roue à bras en fer, mue par le courant, tourne dans cette caisse et agite le minerai. L'argile, qui est légère, est entraînée par le dessus de la caisse.

Extraction du fer, théorie. — Le minerai, étant de l'oxyde de fer, est réduit par le charbon.

Cette réduction est facile à opérer; il semble dès lors que la métallurgie du fer ne présente aucune difficulté. Il n'en est rien cependant, parce que le fer réduit est infusible dans les fourneaux de l'industrie, et qu'il en est de même de l'argile, dont une partie a échappé au débourbage.

Il est alors de toute nécessité d'ajouter au minerai une matière qui facilite la fusion de la gangue : cette substance est du carbonate de chaux, appelé *castine* par les métallurgistes. Ce sel donne de la chaux par la calcination, et cette chaux forme un silicate double d'alumine et de chaux, plus fusible que le silicate d'alumine. Quant au fer réduit, il se combine à cette température avec 2 à 5 pour 100 de charbon, et il se change en une matière, fusible à la température de l'appareil, nommée *la fonte*.

180. **Haut fourneau.** — Cet appareil est une cuve de 10 à 20 mètres d'élévation, adossée d'ordinaire à un escarpement qui permet de charger les matières par le haut (*fig.* 92).

La partie supérieure A B se nomme *la cuve*. On appelle *étalages* le tronc de cône B C qui est au-dessous du précédent. Plus bas est une partie cylindrique, *l'ouvrage*, CD, qui est terminée par

un creuset. Ces trois dernières parties sont revêtues intérieurement de pierres siliceuses parce que la température est très-

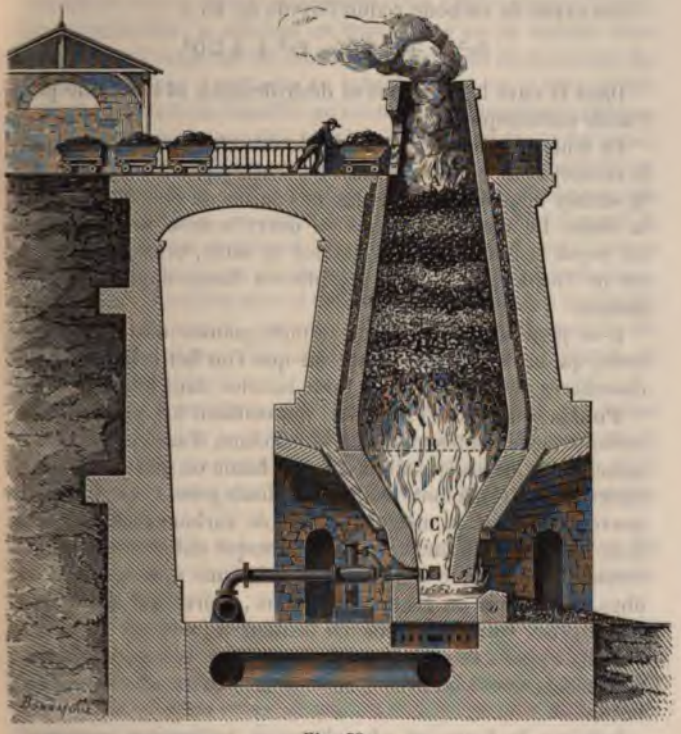


Fig. 92.

élevée en ces points; le reste est en briques réfractaires. Un violent courant d'air, produit par une machine à vapeur ou par un autre moteur, est lancé par 3 à 5 tuyères D au-dessus du creuset.

On charge par le gueulard des lits alternatifs de combustible (coke ou charbon de bois) et de minerai mêlé de castine.

L'air lancé par les tuyères se change en acide carbonique dans l'ouvrage, et développe en ce point une énorme température qui liquéfie la fonte et le silicate double. Dans les étalages le charbon domine; aussi l'acide carbonique y est-il changé en

oxyde de carbone. Cette transformation produit un volume double d'oxyde de carbone, et s'accompagne d'un abaissement considérable dans la température.

Cet oxyde de carbone réduit l'oxyde de fer :

$$Fe^2O^3 + 3\,CO = Fe^2 + 3\,CO^2.$$

Dans la cuve les matières se déshydratent, et la castine perd l'acide carbonique.

La fonte et la scorie de silicate double (*laitier*) tombent dans le creuset et ne s'y mêlent pas. La scorie, plus légère, flotte à la surface et se déverse sur une des parois du creuset I appelée la *dame*. De temps en temps on ouvre le trou de coulée, et on reçoit la fonte dans des moules en sable, pratiqués dans le sol de l'usine, où elle se solidifie en longs lingots, appelés *gueuses*.

Il se perd au gueulard une grande quantité d'oxyde de carbone, qui brûle en pure perte, ou que l'on fait brûler sous les chaudières qui produisent la force motrice dans l'usine.

Fonte. — La fonte est du fer, qui contient 2 à 5 pour 100 de carbone et de petites quantités de silicium, d'azote, etc. Elle se présente en grains cristallins d'aspect blanc ou gris : de là deux sortes de fontes, la fonte *blanche* et la fonte *grise*. L'une et l'autre peuvent contenir la même quantité de carbone; seulement la fonte blanche renferme ce carbone presque entièrement à l'état combiné, tandis que dans la fonte grise une grande partie est libre, disséminée en grains graphiteux, noirs, qui donnent la teinte grise. On le démontre en traitant la fonte par de l'acide chlorhydrique : la première laisse un faible résidu de charbon et de silice, tandis qu'avec la seconde il reste un abondant dépôt insoluble.

Lorsque la fonte est phosphoreuse, sulfureuse, manganésienne ou siliceuse elle est blanche; il en est de même lorsque la solidification est brusque. Généralement un bon minerai donne de la fonte blanche si la température du haut fourneau est peu élevée, et de la fonte grise si la chaleur est forte.

La fonte grise se prête bien au travail du ciseau, de la lime et du marteau : on dit qu'elle est douce; elle sert à fabriquer les mille objets en fonte que nous employons.

La fonte blanche est dure et cassante, et par suite elle est d'un travail difficile. Elle fond plus facilement que la fonte grise, et se prête mal au moulage. On l'emploie surtout pour l'affinage, c'est-à-dire pour le changement de la fonte en fer.

181. **Affinage de la fonte.** — Le but à atteindre est d'enlever à la fonte le carbone et le silicium.

On commence par amener la fonte à l'état liquide en la chauffant sous le vent d'une tuyère. Une faible portion du carbone est brûlée; le silicium est transformé en un silicate très-basique, qui renferme environ 6 équivalents de protoxyde de fer pour 1 de silice; il se forme en même temps des oxydes de fer.

On brasse la fonte liquéfiée au contact de ces matières oxydées : le carbone restant se brûle en réduisant les oxydes et en ramenant le silicate très-basique à l'état d'un silicate moins basique, qui est irréductible par le charbon. Lorsque cet affinage se fait au charbon de bois, on opère dans un foyer de petite dimension où le charbon est en contact avec la fonte. Quand on fait usage de houille la fonte est placée sur la sole d'un four à réverbère, en contact seulement avec la flamme du combustible; sans cette précaution, la houille, qui contient du soufre, sulfurerait le fer et le rendrait aigre et cassant. Ces derniers fours se nomment *fours à puddler*.

Le fer qui reste après ce traitement est spongieux. On le bat sous des marteaux à vapeur (*marteaux-pilons*), afin d'exprimer la scorie, et de souder les grains de fer entre eux; enfin on le force à passer sous des laminoirs qui l'étirent et le transforment en barres.

Pour obtenir la *tôle* on porte les barres au rouge, et on les comprime entre des laminoirs jusqu'à ce qu'elles aient l'épaisseur convenable.

Pour fabriquer le fil de fer on porte au rouge des barres de fer n'ayant qu'un centimètre de diamètre, on effile au marteau une de leurs extrémités, et on les force à passer à travers des plaques percées de trous, de calibre de plus en plus petit, qu'on nomme des *filières*.

182. **Acier.** — L'acier est du fer moins carburé que la fonte il renferme de 0,7 à 1,8 pour 100 de charbon; on y rencontre toujours de petites quantités d'azote, de silicium, etc

On fabrique l'acier soit en décarburant partiellement la fonte, soit en carburant le fer.

On nomme *acier de forge* l'acier produit par la première méthode : l'opération se fait comme l'affinage; seulement, on s'arrête avant que l'oxydation soit complète, et le point difficile est de saisir l'instant où l'acier a pris nature.

Il y a quelques années, M. Bessemer a eu l'idée d'amener de la fonte liquide dans une sorte de cornue, en briques réfrac-

taires recouvertes de tôle, par le fond de laquelle arrive de l'air, dont le volume est réglé. Le carbone, le silicium, le soufre et une partie du fer s'oxydent : il en résulte des scories qui se déversent par une tubulure latérale. On pousse souvent la décarburation un peu loin, et on ajoute dans le bain une certaine quantité de fonte manganésifère ; ce dernier métal améliore l'acier.

L'acier fabriqué par la deuxième méthode est nommé l'acier de *cémentation*. On calcine des barreaux de fer au rouge dans des caisses, en briques réfractaires, au milieu de poussier de charbon renfermant de faibles quantités de cendres ou de carbonate de baryte : ce mélange constitue le *cément*.

Il est clair que l'acier obtenu par cette dernière méthode ne peut pas être homogène. On coupe alors les barres, et on en verses parties : c'est l'acier corroyé ; ou bien on le fond, ce qui est préférable.

La théorie de cette opération est encore mal connue ; suivant M. Caron, les cendres, le carbonate de baryte forment avec l'azote de l'air, enfermé au milieu du charbon, du cyanogène, gaz indécomposable par la chaleur seule, qui est détruit par le fer. Ce savant a reconnu en effet que le cyanogène, l'hydrogène protocarboné, et les gaz carburés très-difficilement décomposables par le feu, aciéraient parfaitement le fer.

183. **Fer. Acier.** — Le fer récemment fabriqué présente une structure nerveuse, qui disparaît peu à peu et fait place à une structure grenue. Le fer à ce dernier état présente beaucoup moins de ténacité. Cette transformation est assez rapide lorsque le fer est soumis à des vibrations comme le fer des ponts suspendus, des roues des locomotives ; on lui rend sa structure fibreuse en le martelant à chaud.

Le fer a pour densité 7,8 ; il est d'un blanc argentin. Il possède les propriétés magnétiques, car il s'attache aux aimants, mais il perd son état magnétique dès qu'il est séparé de l'aimant ; aussi le fer pur est-il très-recherché pour la fabrication des électro-aimants. La chaleur rouge lui enlève les propriétés magnétiques. L'acier s'aimante difficilement, mais une fois aimanté il conserve les propriétés magnétiques. On exprime cette différence en disant que l'acier est un aimant, et que le fer est un corps magnétique.

L'acier a pour densité 7,7 ; il est sonore, plus élastique, plus dur et plus tenace que le fer ; sa cassure est grenue, et non fibreuse comme celle du fer.

Le fer et l'acier sont malléables à froid et à chaud. Le fer est remarquable en ce qu'il se soude à lui-même vers 1200°; cette température a pris le nom de *blanc soudant*. L'acier se soude mal, et d'autant moins bien qu'il est plus carburé. Le fer fond vers 1350°, l'acier fond plus facilement, et d'autant mieux qu'il est plus carburé.

L'acier se distingue du fer, surtout par la propriété de durcir considérablement lorsque après avoir été fortement chauffé il est refroidi brusquement. On dit alors que l'acier est *trempé*; plus la trempe est forte plus il devient dur et cassant. La trempe sera très-forte si l'acier porté au rouge est plongé dans de l'eau, il le sera plus encore si on le trempe dans un bain de mercure; il le sera moins s'il est trempé dans un corps gras ou résineux.

On commence par tremper fortement l'acier, puis on lui enlève de la dureté par le *recuit*, c'est-à-dire en le réchauffant à une température plus ou moins haute.

Il est important de déterminer la température du recuit parce que les divers outils en acier doivent avoir des duretés variables: on y arrive facilement en examinant la couleur que prend l'acier au recuit.

Le jaune d'or correspond environ à 240°. Il donne des objets très-durs.

Le violet se produit vers 260°.

Le bleu se forme à 295°. C'est à ce dernier point qu'il faut recuire les objets qui, comme les ressorts de montre, doivent présenter une grande élasticité.

Un objet recuit à 322° est tenace plutôt que dur. Il offre la teinte de l'indigo.

184. **Propriétés chimiques du fer.** — Le fer est inoxydable dans l'air absolument sec, il se rouille dans l'air humide (120); il brûle au rouge dans l'air ou dans l'oxygène en donnant l'oxyde Fe^3O^4; le fer réduit à une basse température de son oxyde par l'hydrogène est pyrophorique. Il décompose l'eau vers le rouge sombre. Il dégage de l'hydrogène au contact des acides étendus, tandis qu'il est à peine attaqué par les acides nitrique et chlorhydrique concentrés, puisqu'on prépare ces acides dans des vases en fonte.

Ce métal est généralement attaqué par les métalloïdes. Des traces d'azote, de soufre, de phosphore, de carbone, de silicium lui communiquent des propriétés particulières.

Fer en poudre, fer réduit. Autrefois on employait en médecine le fer en limaille, plus tard on s'est servi du fer porphyrisé; au-

jourd'hui on emploie surtout le fer réduit par l'hydrogène, préparation que la thérapeutique doit à M. Quevenne.

Il faut commencer par se procurer du peroxyde de fer pur; à cet effet le mieux est de prendre du perchlorure de fer, et de le traiter par un excès d'ammoniaque :

$$Fe^2Cl^3 + 3\,AzH^3 = Fe^2 + 3\,AzH^4Cl.$$

Souvent on emploie le carbonate de soude au lieu de l'ammoniaque; c'est à tort, parce qu'il est à peu près impossible, même par des lavages prolongés, d'enlever tout l'alcali.

L'oxyde de fer précipité est lavé sur une toile ou par décantation, puis il est desséché. On l'introduit ensuite dans un tube en fer ou en porcelaine, placé horizontalement dans un fourneau, et on fait arriver dans ce tube un courant lent et régulier de gaz hydrogène préparé et purifié par la méthode que nous avons indiquée (23). L'autre extrémité du tube est fermée par un bouchon donnant passage à un tube effilé qui termine l'appareil.

Lorsque l'appareil est bien rempli d'hydrogène, on porte lentement le tube au rouge sombre. Un dégagement abondant de vapeur aqueuse se déclare,

$$Fe^2O^3 + H^3 = 3\,HO + Fe^2.$$

On continue l'action du feu tant que cette vapeur apparaît. Au bout d'un certain temps elle est en assez faible quantité pour qu'on l'aperçoive difficilement; on se convaincra de la présence de l'eau en approchant un verre froid de l'extrémité du tube : le verre se recouvrira d'une légère buée.

Lorsque l'eau a complétement cessé de se produire, on arrête le feu, et on laisse refroidir le fer complétement dans le gaz hydrogène : précaution indispensable, sans laquelle le fer se réoxyderait. Le fer est alors retiré, passé sur un porphyre, puis enfermé dans des flacons secs et bouchant bien.

La température de la réduction est loin d'être indifférente. Si elle dépasse le rouge sombre, on obtient une matière rugueuse, agglutinée, difficilement attaquable par les acides de l'estomac. Si, au contraire, elle n'atteint pas le rouge sombre, le fer est trop attaquable par l'air, il peut être même pyrophorique.

L'hydrogène doit être pur : des traces de composés sulfurés noirciraient le fer en le sulfurant, et des traces de phosphore ou d'arsenic feraient un produit dangereux.

Ce fer doit être à l'état d'une poudre noir gris, non rugueuse. Elle doit se dissoudre dans une eau acidulée sans exhaler d'odeur.

M. Dusart a soumis à l'analyse un grand nombre d'échantillons de fer réduit, et il a constaté que tous contiennent de l'oxyde de fer. Les plus purs renferment 86 pour 100 de fer; il y en a qui n'en contiennent que 56 pour 100.

OXYDES DE FER.

185. La série est moins complète que celle du manganèse, mais les termes connus ont des formules correspondantes,

FeO, isomorphe avec MgO, ZnO, MnO,
Fe^3O^4,
Fe^2O^3, isomorphe avec Mn^2O^3, Cr^2O^3, Al^2O^3,
FeO^3, acide ferrique.

Protoxyde. — Ce corps se produit à l'état hydraté lorsqu'on verse de la potasse dans un sel de protoxyde de fer, et il constitue un précipité blanc qui verdit aussitôt et qui finit par se changer en peroxyde.

Sesquioxyde anhydre. — Ce composé, appelé *fer oligiste* par les minéralogistes, se trouve dans la nature en beaux rhomboèdres (*fer micacé* ou *spéculaire*) isomorphes avec le sesquioxyde de chrome et l'alumine, ou en masses amorphes (*hématite rouge* ou *sanguine*). On prépare l'oxyde amorphe en poudre (*colcothar, rouge d'Angleterre*) en desséchant le sulfate de fer, et en mettant le résidu dans un creuset que l'on chauffe au rouge tant qu'il s'en échappe des vapeurs,

$$2\,(FeO, SO^3) = Fe^2O^3 + SO^3 + SO^2.$$

Le sesquioxyde se dissout dans les acides quand il n'a pas été trop calciné. A une température très-élevée il devient subitement incandescent, et il a perdu dès ce moment la propriété de se dissoudre dans les acides.

L'*ocre rouge* est du sesquioxyde de fer mêlé d'argile.

Sesquioxyde hydraté. — Ce corps était appelé autrefois *safran de mars apéritif*. Pour le préparer on fera dissoudre séparément:

Sulfate de fer pur.....	1500 gr.
Carbonate de soude cristallisé.....	1800 gr.

On filtrera, et on versera la solution du second corps dans celle du premier en agitant vivement. Il se forme un précipité blanc de carbonate de fer, qu'on lave à grande eau sur une toile. Il absorbe l'oxygène, perd son acide carbonique, et se change à la longue en peroxyde hydraté.

La préparation de cet hydrate est beaucoup plus rationnelle et plus rapide par le moyen suivant. On fait une solution très-étendue de perchlorure de fer, on y verse petit à petit un excès d'ammoniaque, et on lave à grande eau, par décantation, le précipité rougeâtre qui s'est formé, jusqu'à ce que l'eau de lavage acidulée ne précipite plus le nitrate d'argent.

Cet hydrate est très-rapidement soluble dans les acides. S'il est mélangé d'ocre ou de brique pilée, ces corps restent insolubles après le traitement à l'acide, et l'on peut évaluer leur quantité par la pesée du résidu. La faible cohésion de ce corps le fait justement préférer au colcotar. La dose varie entre quelques centigrammes et quelques grammes par jour.

Il vaut mieux faire usage du produit obtenu par la deuxième méthode, parce que le safran de mars apéritif est un mélange, à proportions variables, d'oxydes et de carbonate de fer.

M. Bunsen a proposé d'employer l'hydrate de peroxyde de fer comme contrepoison de l'arsenic. Il est important de le conserver en suspension dans l'eau, et même de le maintenir dans un lieu frais, car M. Lefort a constaté que cet hydrate perd une partie de son eau, même à l'état humide, quand il est à une température supérieure à 15°, et alors il devient lourd et se combine mal à l'acide arsénieux.

On trouve dans la nature le peroxyde hydraté en masses jaunes (*hématite jaune*), ou en grains de grosseur variable qui constituent le minerai ordinaire de notre pays.

L'*ocre jaune* est formée par cet hydrate mélangé à beaucoup d'argile. La *terre de Sienne* contient en outre de l'oxyde de manganèse.

Oxyde salin, Fe^3O^4. — Ce composé cristallise en octaèdres réguliers; il constitue la pierre d'aimant et le minerai de Suède. Cet oxyde se forme lorsque le fer brûle au rouge dans l'air ou dans l'oxygène, ou lorsque ce métal est chauffé au rouge dans un courant de vapeur d'eau. On le prépare en pharmacie, et il est connu sous le nom d'*Ethiops martial*. On place dans une terrine de la limaille de fer, on l'humecte d'eau, et on abandonne ce mélange à l'air en remuant de temps à autre et en remplaçant l'eau qui s'évapore. La température

s'élève notablement ; il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque.

Au bout de deux ou trois jours on broie cette matière dans un mortier en fer, on la triture, on la jette sur un tamis de crin serré, et on la lave tant que l'eau s'écoule colorée en noir. Le fer non attaqué reste sur le tamis ; il passe une certaine quantité de ce métal, qui se précipite au fond du vase, tandis que l'oxyde reste en suspension. On agite la masse, et on décante les parties restant en suspension ; on les recueille sur un filtre, on les lave, et on les dessèche rapidement à une basse température.

On représente cet oxyde par la formule FeO, Fe^2O^3, afin de rappeler qu'il paraît contenir ces deux oxydes. En effet, cet oxyde peut s'obtenir en versant dans une solution de potasse un mélange de sulfate de protoxyde et de peroxyde de fer, à équivalents égaux, tandis que si l'on verse la potasse dans le mélange salin le protoxyde de fer se précipite d'abord seul.

Acide ferrique. — Lorsqu'on dirige un courant de chlore dans une solution concentrée de potasse tenant du peroxyde de fer hydraté en suspension, la liqueur rougit et dépose une poudre brune, qui renferme un sel très-instable dans lequel la potasse paraît combinée à l'oxyde de fer FeO^3.

SULFATE DE FER.

$$FeO, SO^3 + 7\,HO = 139.$$

SYNONYMES : couperose verte, vitriol vert.

186. On prépare ce sel dans les grandes villes avec les déchets de fer que l'on traite dans des bassines en plomb par des résidus d'acide sulfurique qui ont servi à diverses industries.

On le fabrique en grand dans quelques contrées, comme la Picardie, au moyen de certaines pyrites de fer alumineuses.

Le sel du commerce est d'ordinaire mélangé à de petites quantités de sulfate de cuivre ou d'autres sels. On le purifie en évaporant la solution en présence de limaille de fer. Le cuivre est précipité, et de plus la liqueur, étant toujours acide, dégage de l'hydrogène qui empêche le fer de se peroxyder.

Ce sel se présente en cristaux vert émeraude du système klinorhombique. Ils perdent 6 équivalents d'eau à 100° ; le dernier n'est enlevé qu'à une température de 300° ; le sel anhydre est blanc, il reprend sa teinte en présence de l'eau. Au rouge il se détruit, et donne du colcotar.

Le sulfate de fer est soluble dans l'eau. Les cristaux de ce sel et sa solution se couvrent dans l'air d'une poussière ocreuse, qui est formée par un sel basique de peroxyde insoluble :

$$2\,FeO,SO^3 + O = \underbrace{Fe^2O^3,\,2\,SO^3}_{\text{insoluble.}}.$$

On tire parti de la grande oxydabilité du vitriol vert pour opérer des réductions. Ainsi, l'or en poudre des peintres sur porcelaine est réduit par le sulfate de fer.

Ce sel est employé pour fabriquer le colcotar, l'acide de Nordhausen et l'encre. Il sert en teinture à faire les noirs et les gris, le bleu de Prusse, la cuve d'indigo.

Ce sel, s'altérant facilement, est d'un emploi médical difficile. On lui substitue un mélange cristallin de sulfate fer et de sucre indiqué par M. Latour.

Phosphates de fer. — Les phosphates de fer sont insolubles dans l'eau. M. Persoz a montré que le pyrophosphate de fer est soluble dans le pyrophosphate de soude. On a beaucoup vanté les dissolutions de ce phosphate dans divers réactifs, mais leur efficacité n'est pas démontrée.

Carbonate de fer, FeO, CO^2. — C'est le fer spathique des minéralogistes; il est isomorphe avec le spath d'Islande et avec les carbonates de manganèse et de magnésie.

Le carbonate de fer est employé en pharmacie à l'état hydraté. Il est le principe des pilules de Vallet et de Blaud.

En Angleterre on fait un usage assez fréquent de carbonate de fer desséché au bain-marie avec du sucre, et d'une préparation, appelée *carbonate de fer effervescent*, composée de :

Sulfate de protoxyde de fer.....	40
Bicarbonate de soude.....	160
Acide tartrique.....	96
Acide citrique.....	8
Sucre.....	44

On pulvérise ces matières à l'état sec, on les aromatise au citron et on en fait des granules. On en met 4 à 5 grammes dans un verre d'eau, et on boit aussitôt : tout le fer est soluble en raison du grand excès d'acide carbonique.

Le carbonate de fer est une des meilleures préparations de fer, parce que s'il est insoluble comme les oxydes, son acide carbonique est expulsé sans difficulté par les acides de l'estomac, et alors il agit inévitablement. D'autre part, sa dissolu-

tion exigeant le concours d'un acide, l'absorption est moins rapide que celle des composés solubles du fer, et il n'en a pas la saveur styptique. Par suite il a les avantages des composés solubles et insolubles du fer.

La nature nous l'offre en dissolution dans plusieurs eaux (42).

Le point difficile est de le conserver à l'abri de la décomposition. Les pilules de Vallet réalisent bien cette condition.

SULFURES DE FER.

On connaît :

le protosulfure ..... FeS,
le sesquisulfure ..... Fe^2S^3,
la pyrite martiale..... FeS^2,
et la pyrite magnétique.... Fe^3S^4.

Le protosulfure se fabrique directement par l'action du soufre sur le fer (65); ce sulfure sert à préparer l'acide sulfhydrique.

Le *bisulfure de fer* FeS^2 se rencontre dans la nature sous deux formes incompatibles. La *pyrite blanche*, ou *sperkise*, cristallise en prismes rhomboïdaux droits, qui se délitent et se sulfatisent au contact de l'air humide. Cette oxydation est quelquefois assez vive pour donner lieu à une incandescence, et elle a produit plusieurs incendies spontanés dans les houillères. La *pyrite jaune*, ou *pyrite martiale*, a la couleur de l'or et une si grande dureté qu'elle servait autrefois, en place de silex, dans les fusils à percussion. Elle cristallise en cubes ou en dérivés du cube.

La pyrite de fer joue un grand rôle dans l'industrie, parce qu'on l'emploie à fabriquer le sulfate de fer, et surtout à remplacer le soufre natif dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Cette pyrite a servi même à préparer le soufre pendant le blocus continental; à la distillation elle fournit le tiers du soufre qu'elle renferme :

$$3\,(FeS^2) = Fe^3S^4 + S^2.$$

CHLORURES DE FER.

187. Il en existe deux,

le protochlorure..... $FeCl$,
le sesquichlorure.... Fe^2Cl^3.

Solution officinale de sesquichlorure. — On verse de l'acide chlorhydrique étendu de trois fois son poids d'eau sur du fer en tournure, et on agite de temps en temps, pour activer l'attaque. On a ainsi une solution de protochlorure, qui évaporée fournirait l'hydrate Fe Cl + 4 HO en cristaux verts.

On fait passer un courant de chlore dans cette solution jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus par le prussiate rouge de potasse; on évapore le liquide à 50 degrés, au plus, tant qu'il se dégage du chlore, et on étend la liqueur froide avec de l'eau jusqu'à ce qu'elle marque 1,26 au densimètre (30° B).

En mêlant à 20 grammes de cette solution les quantités d'eau suivantes, on obtient des liqueurs aux titres ci-contre :

20 gr. et	5 gr.	eau distillée	donnent	une	liqueur	pesant 1,21 (25° B).
20 gr. »	10 gr.	»	»	»	»	1,16 (20° B).
20 gr. »	15 gr.	»	»	»	»	1,11 (15° B).
20 gr. »	20 gr.	»	»	»	»	1,07 (10° B).

On fait usage du perchlorure de fer en médecine depuis longtemps (*teinture de Bestucheff*), mais son emploi ne s'est généralisé que depuis des expériences faites en 1851 par Pravaz sur la coagulation du sang par ce chlorure.

Il est aujourd'hui fort employé dans le traitement des anévrismes, des tumeurs, des kystes, pour arrêter les hémorrhagies, et laver les plaies en suppuration.

La solution officinale est formée de

26 gr. perchlorure anhydre
et 74 » eau.

Évaporée, elle fournirait l'hydrate $Fe^2Cl^3 + 12$ HO en cristaux rougeâtres.

Le perchlorure anhydre s'obtient en chauffant de la tournure de fer dans un vase où l'on fait arriver du chlore sec : le chlorure se sublime en belles paillettes violacées que l'on doit conserver dans des flacons bien secs parce qu'elles sont très-avides d'eau.

PROTOIODURE DE FER FeI.

188. Ce médicament a été recommandé par Dupasquier, et il jouit aujourd'hui d'une réputation méritée. Ses propriétés médicales tiennent de celles de l'iode et de celles du fer. Il a l'inconvénient d'être fort altérable. Dupasquier et M. Boudet ont fait connaître plusieurs préparations dans lesquelles il est préservé de l'action de l'air par des corps sucrés et gommeux.

ur le préparer on introduit dans un ballon 100gr. d'eau dis-
: et 20gr. de fer en tournure, puis on ajoute peu à peu, et en
nt, 80gr. d'iode; on chauffe légèrement, et on filtre la liqueur
u'elle n'a plus que la teinte verte des sels de protoxyde de
n évapore rapidement la liqueur en y maintenant quelques
s de fer, et on coule l'iodure sur une assiette dès que le
le déposé sur un corps froid se solidifie. Il faut se hâter de
oduire dans les flacons bien secs, bouchant à l'émeri.
rsque ce corps est altéré on le ramène à l'état de protoio-
en le redissolvant, et en évaporant sa solution au contact
elques lames de fer.

). Les cyanures de fer ne sont pas bien définis.

rrocyanure de potassium, $K^2FeCy^3 + 3HO$. — Cette
ance remarquable, appelée aussi *prussiate jaune, cyanofer-
le potassium*, s'obtient dans les deux circonstances suivantes.
rsque l'on fait passer un courant d'air dans du charbon
: pour le débarrasser de son oxygène, et que l'on force
ız restant à traverser une colonne de charbon, imprégnée
rbonate de potasse, l'azote est absorbé et fournit du cya-
alcalin. Si l'on fait bouillir la matière noire qui résulte de
aitement avec de l'eau et du fer, celui-ci se dissout, et si
; avoir filtré la liqueur on l'évapore, elle dépose de magni-
s cristaux jaunes qui ont pour formule brute

$$FeCy + 2KCy + 3HO.$$

ı obtient la même réaction lorsqu'on calcine du carbonate
otasse avec des matières organiques azotées comme la peau,
ir, la corne, etc.

ce sel jaune était un cyanure double de fer et de potas-
ı, il présenterait les réactions du cyanogène, du fer et du
ssium; or, le potassium y est seul décélé par ses réactifs; le
t le cyanogène y sont à l'état d'union intime, et pour le
ver il suffit de dire que les cyanures sont de violents
ons, tandis que le ferrocyanure n'est pas du tout toxique.
eci suffirait pour justifier la formule

$$(FeCy^3), K^2.$$

ajoutons encore que ce sel traité par une dissolution saline
cuivre, de zinc, de plomb, perd seulement le potassium, qui
remplacé par 2 équivalents de ces métaux, et que le fer
st pas séparé du cyanogène; enfin, ces divers sels soumis à
ction *du gaz sulfhydrique perdent* ces 2 équivalents de métal,

et 2 équivalents d'hydrogène prennent leur place en donnant un acide :

$$(Fe\,Cy^3)\,K^2 + 2\,(Pb\,O, Az\,O^5) = (Fe\,Cy^3)\,Pb^2 + 2\,(K\,O, Az\,O^5),$$

et

$$(Fe\,Cy^3)\,Pb^2 + 2\,HS = (Fe\,Cy^3)\,H^2 + 2\,Pb\,S.$$

Donc les ferrocyanures se comportent comme s'ils renfermaient un radical ($Fe\,Cy^3$) capable de saturer deux équivalents d'hydrogène et de métal.

Le prussiate de potasse devient blanc lorsqu'on le dessèche; il se détruit au rouge en donnant du cyanure de potassium et du carbure de fer.

Il fournit avec les solutions métalliques des précipités souvent caractéristiques.

Chauffé avec de l'acide sulfurique, il dégage de l'oxyde de carbone.

Sa dissolution soumise à un courant de chlore jusqu'à ce que la liqueur cesse de précipiter par les sels de fer au maximum donne par l'évaporation de beaux prismes rouges d'un composé analogue, appelé le *ferricyanure de potassium*, ou encore le *cyanure rouge*, le *prussiate rouge*,

$$2\,(K^2, Fe\,Cy^3) + Cl = K^3, Fe^2\,Cy^6 + K\,Cl.$$

Ce nouveau prussiate donne avec les sels de fer, de zinc, etc., des précipités caractéristiques de ces métaux.

Bleu de Prusse, $2\,[Fe^2Cy^3) + 3\,FeCy + 9HO$. — Ce composé, découvert en 1704, à Berlin, par Diesbach, se précipite quand on verse du ferrocyanure dans un sel de fer au maximum:

$$2\,(Fe^2\,O^3, 3\,S\,O^3) + 3\,(K^2\,Fe\,Cy^3) = 6\,(K\,O, S\,O^3) + 2\,(Fe^2\,Cy^3, 3\,Fe\,Cy).$$

Si l'on fait la précipitation par un sel de protoxyde de fer, le précipité est blanchâtre, puis il bleuit à la longue en produisant un mélange de sesquioxyde de fer et de bleu de Prusse, qui est désigné sous le nom de *bleu de Prusse basique*.

Lorsque l'on traite un sel de protoxyde de fer par du ferricyanure de potassium, il se forme également une matière bleue; mais cette matière, appelée *bleu de France*, est différente. C'est du ferricyanure de fer, dont la génération s'explique au moyen de l'égalité

$$3\,(Fe\,O, S\,O^3) + K^3, (Fe^2\,Cy^6) = 3\,(K\,O, S\,O^3) + Fe^3, Fe^2\,Cy^6.$$

Le bleu de Prusse se présente en masses légères, bleues, d'un reflet cuivré; l'eau ne le dissout pas. Il blanchit au soleil, puis il redevient bleu dans l'obscurité; mais la teinte s'affaiblit, car il perd du cyanogène à chaque décoloration, et il se forme du sesquioxyde de fer.

Chauffé vers 250° il se détruit en donnant du cyanhydrate, du carbonate d'ammoniaque, de l'eau et du charbon.

Les acides sulfurique et chlorhydrique le blanchissent; la couleur bleue reparaît quand on sature ces acides. L'acide oxalique le dissout, et fournit une encre bleue.

190. **Transformation d'un sel de protoxyde de fer à l'état de sel de peroxyde.** — Il n'existe pas de sel de sesquioxyde important. Un sel de protoxyde de fer se change à l'air en un sel de peroxyde basique,

$$2\,FeO,SO^3 + O = Fe^2O^3,\,2\,SO^3.$$

Il sera neutre si l'on ajoute de l'acide dans la liqueur, et l'action sera rapide si l'on y fait passer un courant de chlore,

$$2\,(FeO,SO^3) + SO^3HO + Cl = HCl + Fe^2O^3,\,3\,SO^3.$$

On produira la transformation inverse en faisant agir l'hydrogène naissant sur le sel de protoxyde. Un courant d'hydrogène sulfuré amène rapidement ce résultat :

$$Fe^2O^3,\,3\,SO^3 + HS = 2\,(FeO,SO^3) + SO^3HO + S.$$

On filtre pour séparer le soufre.

CARACTÈRES DES SELS DE FER.

Réactifs.	Sel de protoxyde, ou au minimum.	Sel de sesquioxyde, ou au maximum.
Couleur.	Verte.	Jaune.
Saveur.	Styptique et astringente.	idem.
Potasse, soude.	Précipité blanc, verdissant, puis se changeant en rouille.	Précipité ocreux de peroxyde hydraté (*rouille*).
Ammoniaque.	Précipité blanc, soluble dans un excès, puis déposant du peroxyde hydraté.	Précipité ocreux de peroxyde hydraté.
Acide sulfhydrique.	Pas de précipité, sauf en présence d'un acétate.	Précipité blanc laiteux de soufre.

Réactifs.	Sel de protoxyde, ou au minimum.	Sel de sesquioxyde, ou au maximum.
Sulfhydrate d'ammoniaque.	Précipité noir de protosulfure.	Précipité noir de sesquisulfure.
Prussiate jaune.	Précipité blanc bleuissant à l'air.	Précipité bleu.
Prussiate rouge.	Précipité bleu.	Coloration brune.
Tannin.	Pas de coloration.	Formation d'encre.
Chlorure d'or.	Précipité d'or.	Pas de précipité.
Sulfocyanure de potassium.	Pas de coloration.	Coloration rouge dans une liqueur même très-étendue.

CHROME ET SES COMPOSÉS.

191. L'isomorphisme du protoxyde et du sesquioxyde de chrome avec les oxydes correspondants du manganèse et du fer conduit à placer le chrôme à côté de ces deux métaux.

CHROME MÉTALLIQUE.

$Cr = 26{,}28.$

Ce métal a été découvert par Vauquelin, en 1797, dans le *plomb rouge* de Sibérie (*chromate de plomb*).

Il est gris, dur, brillant, d'une densité voisine de 6. Il est peu attaquable par l'eau et les acides.

OXYDES DE CHROME.

La série de ces composés est régulière et parallèle à celle des oxydes du manganèse :

Protoxyde. . . . . CrO,
Oxyde salin. . . . . Cr^3O^4,
Sesquioxyde. . . . . Cr^2O^3,
Acide chromique. . CrO^3,
Acide perchromique. Cr^2O^7.

Le protoxyde est basique, ses sels sont peu stables et difficiles à préparer.

L'oxyde salin est très-peu connu. Il en est de même de l'acide perchromique, qui se produit par l'action de l'eau oxygénée sur l'acide chromique et qui donne une solution éthérée d'une riche teinte bleue.

Sesquioxyde de chrome. — Il se présente à l'état de poudre verte ou de cristaux rhomboédriques.

On prépare l'oxyde amorphe par divers moyens reposant sur la désoxydation de l'acide chromique :

$$2\,CrO^3 = Cr^2O^3 + O^3.$$

Un d'eux consiste à calciner au rouge pendant une heure du soufre avec du bichromate de potasse :

$$S + KO, 2\,CrO^3 = KO, SO^3 + Cr^2O^3.$$

Le produit de la calcination est lavé pour dissoudre le sulfate.

On obtiendra de beaux rhomboèdres verts de cet oxyde en dirigeant avec lenteur des vapeurs d'acide chlorochromique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

L'oxyde de chrôme colore les verres et les poteries en vert; cette couleur résiste au grand feu.

On connaît sous le nom de *vert Guignet* un hydrate, d'un beau vert émeraude, qu'on prépare en chauffant au rouge sombre 3 p. d'acide borique et 1 p. de bichromate de potasse. Il se produit un borate de chrome et de potasse, qui traité par l'eau se détruit en borate alcalin soluble et en sesquioxyde de chrôme insoluble.

Caractères des sels de sesquioxyde. — Cet oxyde est une base faible, qui donne avec chaque acide deux sels, l'un violet, l'autre vert.

Les sels de la première espèce s'obtiennent à la température ordinaire, et les seconds se préparent par l'action de la chaleur sur les premiers.

Lorsqu'on verse un alcali dans les uns et dans les autres il se forme un précipité gris verdâtre, qui paraît identique ; mais l'hydrate des sels violets est seul soluble dans un excès d'ammoniaque. Ces deux hydrates sont d'ailleurs solubles à froid dans un excès de potasse; ils se précipitent par l'ébullition.

Un composé du chrome chauffé au rouge avec de la potasse fournit une masse jaune (*chromate de potasse*).

Alun de chrome. — On donne le nom d'alun à certains sulfates doubles, cristallisés dans le système régulier, isomorphes dont la formule générale est

$$RO, SO^3 + M^2O^3, 3SO^3 + 24\,HO.$$

Il n'y a que la potasse, la soude et l'ammoniaque, d'une part, et les sesquioxydes de manganèse, de chrome et de fer, de l'autre, qui entrent dans la composition des aluns. L'alun de chrome est un très-beau sel violet, qui a pour formule :

$$KO, SO^3 + Cr^2O^3, 3\,SO^3 + 24\,HO.$$

192. **Acide chromique.** — On le prépare en dissolvant du bichromate de potasse à saturation dans de l'eau tiède, et en versant ensuite dans ce liquide une fois et demie son volume d'acide sulfurique. Il se sépare de petits cristaux très-déliquescents, qu'on débarrasse de la majeure partie de l'acide sulfurique en les égouttant dans un entonnoir sur de l'amiante, et en les mettant à sécher sur des briques bien sèches.

La chaleur et les corps oxydables, comme l'acide sulfureux, le papier, etc., réduisent cet acide à l'état de sesquioxyde. Il oxyde l'alcool avec tant de violence que ce corps s'enflamme lorsqu'on en jette quelques gouttes sur de l'acide chromique bien sec.

La solution d'acide chromique a été employée avec succès comme caustique.

Chromates. — Cet acide forme des chromates neutres qui sont jaunes, et des bichromates qui sont rouges. On connaît surtout les chromates de potasse,

$$KO, CrO^3$$
$$KO, 2CrO^3.$$

Le bichromate de potasse se prépare avec le *fer chromé*, qui est le minerai du chrome.

Ce minéral, réduit en poudre, est chauffé au rouge avec le double de son poids de nitre : ce qui donne naissance à du chromate neutre de potasse, à du silicate alcalin et à du peroxyde de fer. On traite ce mélange par de l'eau acidulée au moyen de l'acide nitrique ou de l'acide acétique : la liqueur rougit par la transformation du chromate neutre en bichromate ; la silice et le peroxyde de fer sont précipités. On filtre et l'on évapore le liquide, qui dépose de beaux cristaux orangés de bichromate.

La solution de ce sel jaunit en présence des alcalis, et donne par l'évaporation des cristaux jaunes de chromate neutre, isomorphes avec ceux de sulfate de potasse.

Les solutions de ces sels donnent avec les sels de plomb des précipités jaunes de chromates de plomb, appelés *jaunes de chrome*.

Chlorure de chrome, Cr^2Cl^3. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur un mélange intime de sesquioxyde de chrome et de charbon il se sublime de belles écailles, de la couleur des fleurs du pêcher, qui ont la composition du sesquichlorure.

Acide chlorochromique, CrO^2Cl. — Ce corps est un liquide brun, que l'on prépare, d'après M. Dumas, en distillant un

mélange préalablement fondu de 10 p. de chlorure de sodium et de 17 p. de bichromate avec 30 p. d'acide sulfurique.

Il sert à préparer le sesquioxyde de chrome cristallisé.

ALUMINIUM ET COMPOSÉS.

193. L'isomorphisme de l'alumine avec les sesquioxydes de manganèse, de fer et de chrome, la production des aluns par ces quatre métaux, ne permettent pas de séparer l'aluminium des trois métaux précédents.

Emploi médical des composés de l'aluminium. — Le sulfate d'alumine est quelquefois employé comme antiseptique sur les ulcères. On s'en sert pour injecter les cadavres.

Les sels d'alumine sont astringents, et l'alun est fréquemment employé comme styptique et astringent.

ALUMINIUM.

L'aluminium, entrevu par M. Wöhler en 1827, a été préparé à l'état de pureté et étudié par M. H. Deville, en 1854.

On l'extrait aujourd'hui de la *bauxite*, alumine presque pure, que l'on rencontre auprès d'Alais. On la chauffe au rouge avec du carbonate de soude ; il en résulte du peroxyde de fer insoluble et de l'aluminate de soude qui se dissout. On filtre, puis l'on traite l'aluminate par l'acide chlorhydrique :

$$Al^2O^3, 3\,NaO + 3\,HCl = 3\,NaCl + Al^2O^3 + 3\,HO.$$

On évapore à sec l'alumine avec le tiers de l'eau salée qui la baigne, on mêle le résidu avec du charbon en poudre, et on soumet ce mélange calciné à l'action d'un courant de chlore sec. Il distille un chlorure double d'aluminium et de sodium, que l'on décompose au rouge par du sodium :

$$Al^2Cl^3, NaCl + 3\,Na = 4\,NaCl + Al^2.$$

Ce métal, d'un blanc légèrement bleu, est très-malléable, très-ductile et très-tenace ; sa sonorité est remarquable ; sa légèreté est très-grande, car sa densité, 2,56, est celle du verre.

Il fond vers 700°. L'air au rouge, l'eau bouillante, l'acide nitrique, l'hydrogène sulfuré ne l'attaquent pas, mais l'acide chlorhydrique et les solutions alcalines le dissolvent facilement.

On fabrique aujourd'hui des alliages d'aluminium et de cuivre nommés *bronzes d'aluminium*. Ils contiennent 5 à 10 d'alumi-

nium pour 95 à 90 de cuivre. Ce bronze possède la couleur de l'or, il jouit d'une dureté considérable; il se travaille avec une extrême facilité, et il est peu oxydable.

ALUMINE.

$Al\ O^3 = 51{,}50.$

L'alumine anhydre se rencontre dans la nature en rhomboèdres; c'est après le diamant le plus dur des minéraux. A l'état de pureté elle est incolore, et porte le nom de *corindon*. Le rubis, le saphyr, l'améthyste, la topaze orientale sont du corindon coloré par des traces d'oxydes étrangers. La densité de ces pierres est de 4.

L'émeri est de l'alumine impure, qui, mêlée à de la gomme et appliquée sur du papier, sert à user et à polir. Ebelmen, puis MM. H. Deville et Caron ont reproduit le corindon.

L'alumine anhydre s'obtient en calcinant au rouge l'alun d'ammoniaque. C'est une poudre blanche, légère, tout à fait insoluble dans l'eau, qui happe à la langue. Elle ne fond que dans le chalumeau oxyhydrique.

L'alumine hydratée se prépare en versant de l'ammoniaque ou un carbonate alcalin dans la solution d'un sel d'alumine. Elle se précipite sous forme d'une gelée qu'on lave tant que l'eau bleuit le tournesol. L'alumine hydratée sèche forme des flocons gélatineux, qui retiennent l'eau et les matières colorantes avec énergie. Si l'on précipite l'alumine d'un de ses sels en présence d'une matière colorante, l'alumine entraîne celle-ci à l'état insoluble, et la liqueur devient incolore : on donne le nom de *laques* à ces précipités colorés.

L'alumine forme avec les protoxydes de fer, de zinc, de magnésium de véritables oxydes salins, MO, Al^2O^3, qu'on appelle des *spinelles*, du nom de l'aluminate de magnésie qui a la transparence et la couleur du rubis, et qu'on appelle le *rubis spinelle*. Les spinelles cristallisent en octaèdres réguliers, et l'on peut considérer la pierre d'aimant $Fe^3\ O^4$, l'oxyde rouge de manganèse $Mn^3\ O^4$ comme des *spinelles* renfermant le même métal dans les deux oxydes : $Fe^3O^4 = FeO, Fe^2O^3$.

SULFATE D'ALUMINE.

$Al^2\ O^3, 3\ SO^3 + 18\ HO.$

Ce sel est déliquescent. Il s'obtient en chauffant vers 70° pendant quelques jours des argiles pures avec de l'acide sulfurique

°. On étend d'eau, on précipite le fer de la solution par un re alcalin, on filtre et on évapore à sec.

ALUNS.

4. Nous savons qu'un alun est un sulfate neutre double, é par un protoxyde et un sesquioxyde et contenant 24 équi- its d'eau.

lun d'ammoniaque $(AzH^4)O, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO$,
— de potasse..... $KO, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO$,

les seuls employés. Il suffit, pour les obtenir, de mélanger des ions concentrées de sulfate d'alumine et de sel alcalin. La li- r laisse déposer de beaux cristaux cubiques ou octaédriques. lun de potasse est employé en pharmacie. Il tend à dis- tre de l'industrie par suite de la rareté de la potasse, et i d'ammoniaque le remplace le plus souvent.

le fabrique en Picardie au moyen de schistes pyriteux et ineux. Ces matières sont grillées; la pyrite fournit du sul- le fer et de l'acide sulfurique :

$$FeS^2 + O^7 = FeO, SO^3 + SO^3.$$

lumine s'empare de l'acide sulfurique libre, de sorte qu'en nant la masse grillée par l'eau les deux sulfates se dissol- Si l'on évapore la solution, le sulfate de fer, peu soluble, llise, et l'eau mère très-concentrée fournit le sulfate d'alu- , que l'on mêle au sulfate de potasse.

prépare depuis longtemps l'alun à Rome en calcinant lé- ment un minéral, appelé *alunite*, dont la formule est

$$3(Al^2O^3, SO^3) + KO, SO^3 + 9HO.$$

matière reprise par l'eau donne de l'alumine insoluble, et lun qui se dissout.

lun de potasse est cristallisé en cubes lorsqu'il a été pré- en présence d'une liqueur alcaline. Pour l'obtenir ainsi on e à sa solution un peu de carbonate de soude, et on sépare roxyde de fer, qui se précipite s'il était ferrugineux.

fait a de l'importance, parce que l'alun sert dans la tein- et qu'il altère les couleurs lorsqu'il renferme du fer en lution.

lun cristallise en octaèdres réguliers dans les liqueurs non ines.

100 *p. d'eau à 0° dissolvent* 3,3 d'alun,
" " *100°* " 357,0 "

L'alun, chauffé modérement dans un creuset ou dans un têt en terre, fond et se boursoufle assez pour former un champignon volumineux, qui sort du vase. Cet alun, appelé en pharmacie l'alun *calciné*, se dissout en vingt à vingt-quatre heures dans 28 à 30 fois son poids d'eau froide.

La poudre d'alun est employée en médecine comme astringent et caustique.

On s'en sert pour *mordancer* les étoffes dans la teinture. A cet effet on plonge l'étoffe dans la solution alumineuse, puis dans le bain de teinture. La matière colorante se fixe sur la fibre, par suite de la tendance qu'elle possède à se déposer sur l'alumine. L'alun sert encore à clarifier les eaux, à tanner les peaux.

Kaolin, argile, poteries. — Nous avons vu comment le feldspath fournit, en se décomposant, du silicate soluble qui est entraîné par les eaux, et du silicate d'alumine insoluble qui reste dans la roche. Le kaolin, c'est-à-dire la terre à porcelaine, est du silicate d'alumine pur; l'argile des potiers est du silicate d'alumine souillé de diverses substances et notamment de composés ferrugineux.

L'argile est très-poreuse; aussi happe-t-elle fortement à la langue. Cette propriété joue un rôle important dans la nature; grâce à elle la terre conserve longtemps de l'eau pendant les sécheresses, et cette eau est aspirée peu à peu par les végétaux.

L'argile éprouve un grand retrait à la calcination, et reste poreuse; c'est pour éviter ce double inconvénient que dans les poteries on ajoute au silicate d'alumine, qui est la matière plastique, des substances dites *dégraissantes*, telles que le feldspath, la craie, le quartz, et en outre un vernis, qui en fondant recouvre la poterie et empêche l'imbibition.

Verres. — Les verres sont des silicates multiples transparents, à peu près inattaquables par l'eau.

Le verre ordinaire de France est un silicate double de chaux et de soude préparé en fondant,

10 p. de sable blanc,
3 ou 4 p. de carbonate de soude,
et 4 p. de craie.

Les verres de Bohême contiennent de la potasse au lieu de la soude. Le crown-glass, employé en optique, est un silicate de chaux et de potasse.

Le verre à bouteilles est un silicate d'alumine, de fer et de chaux.

Le cristal est un silicate double de potasse et de plomb que l'on fabrique avec

3 p. de sable pur,
2 p. de minium,
et 1 p. de carbonate de potasse.

Le flint-glass est un verre employé en optique, plus plombeux que le précédent. Le strass est encore plus riche en plomb.

L'émail doit son opacité à de l'acide stannique ou à du phosphate de chaux.

Les verres colorés sont produits par l'addition d'oxydes métalliques au verre blanc fondu.

Caractères des sels d'alumine. — Saveur douce et astringente.

Potasse, soude. — Précipité blanc d'alumine, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. — Précipité blanc à peu près insoluble dans un excès de réactif.

Carbonates alcalins. — Précipités blancs d'alumine et dégagement d'acide carbonique.

Calcinés avec de l'azotate de cobalt, ces sels fournissent une masse bleue d'aluminate de cobalt.

NICKEL ET COBALT.

Ni et Co = 29,5.

195. On trouve dans la nature un minéral, nommé *kupfernickel*, qui renferme du soufre, de l'arsenic et deux métaux nouveaux, le nickel et le cobalt. On connaît aussi plusieurs arséniures ou sulfures naturels de ces métaux, et il est rare qu'un minéral contienne l'un d'eux à l'exclusion de l'autre.

Ces arséniures ou ces arséniosulfures, grillés pour chasser l'arsenic et le soufre, puis fondus avec du sable et du carbonate de potasse, donnent un beau verre bleu, appelé *smalt*, qui contient tout le cobalt et qui lui doit sa couleur; réduit en poudre fine, il forme le *bleu d'azur*. On trouve au fond du creuset un culot, nommé *speiss*, qui contient le nickel et un peu d'arsenic et de soufre; cette matière grillée est livrée au commerce en petit cubes qui entrent dans la composition du maillechort, alliage de cuivre, de zinc et de nickel renfermant autrefois

50 de cuivre,
25 de zinc,
25 de nickel.

Aujourd'hui l'on emploie beaucoup moins de ce dernier m

Le nickel et le cobalt sont durs, réfractaires, magnétiq comme le fer, et ils en ont les principales propriétés chimiq Les oxydes NiO, CoO fournissent des sels assez analogues sels de fer, et dont voici les caractères.

Réactifs.	Sels de nickel.	Sels de cobalt.
Couleur.	Solutions vertes à froid, jaunes à chaud.	Solutions rosées à d'un bleu fon chaud (*encre pathique*).
Potasse, soude.	Précipité vert insoluble, noircissant en présence du chlore.	Précipité d'abord puis rose, brun en présence du re, ou même à
Sulfures alcalins.	Précipité noir.	Précipité noir.
Carbonates et phosphates.	Précipité vert.	Précipité couleur de pêcher.
	Ces sels colorent les fondants en vert.	Ces sels colore fondants en bl

ÉTAIN, BISMUTH.

Dans une classification rationnelle ces deux corps devra être étudiés à côté du silicium et de l'antimoine.

ÉTAIN MÉTALLIQUE.

Sn = 59.

196. L'étain ne fournit pour ainsi dire pas de préparat à la médecine. On employait autrefois l'étain métallique co vermifuge, il est abandonné. On se sert quelquefois d'un a game d'étain dans ce cas, mais c'est un médicament mau et même dangereux.

État naturel. — On rencontre le bioxyde d'étain (cassit en filons dans le granite et dans le quartz, ou en grains cri lins dans des sables d'alluvion. On l'exploite à Malacca Banca, en Bohême, en Saxe, dans le Cornouailles. On trouvé en Bretagne.

Extraction. — Les blocs de granite ou de quartz sont b et triés à la main. Les parties pures sont traitées de suite portions mauvaises sont rejetées, et celles qui contiennen minerai disséminé dans la gangue sont broyées sous des p (*bocards*), et séparées de la gangue par des lavages

des appareils divers où le sable est séparé de l'oxyde en vertu de la forte densité de ce dernier.

Le minerai, ainsi purifié, est alors chauffé avec du charbon dans un four à réverbère ou dans une sorte de petit haut-fourneau, nommé four à *manche* ou four à *cuve*.

197. **Propriétés.** — L'étain est un métal qui a une blancheur voisine de celle de l'argent. Il dégage par le frottement une odeur de marée. Sa densité est 7,30. Il est en général cristallisé, et, lorsqu'on ploie un barreau d'étain, le frottement des cristaux les uns contre les autres détermine un bruit, connu sous le nom de *cri du pli*. On met en évidence les cristaux d'étain en chauffant quelques instants une lame de fer-blanc, et en la plongeant avec de l'eau régale, ou en l'immergeant dans ce liquide. La couche d'étain de la surface est enlevée, et de beaux cristaux moirés apparaissent. Ces plaques moirées, recouvertes d'un vernis coloré, sont quelquefois employées sous le nom de *moiré métallique*. L'étain ne devient pas cassant sous le marteau et le laminoir, ce qu'on exprime en disant qu'il ne *s'écrouit pas*. Sa malléabilité est grande, sa ténacité et son élasticité faibles.

Il fond à 228° : aussi peut-on le couler dans une carte ; par l'agitation dans une boîte il se solidifie en poudre ou en petits grains.

L'étain, peu altérable à froid, se recouvre d'un oxyde grisâtre lorsqu'il est fondu. Il brûle facilement dans le chlore. Il se combine directement au soufre.

Ce métal décompose l'eau vers le rouge. Il n'attaque l'acide azotique que s'il est dilué : l'eau et l'acide sont décomposés, il se forme de l'ammoniaque. L'acide sulfurique l'attaque s'il est concentré et chaud. L'acide chlorhydrique le change à froid en protochlorure.

Chauffé avec les solutions alcalines, il décompose l'eau et fournit des stannates.

Le *fer-blanc* est de la tôle recouverte d'étain, qui se fabrique en immergeant, à plusieurs reprises, de la tôle dans un bain de suif chauffé, puis dans de l'étain fondu.

L'étamage du cuivre se fait simplement en frottant de l'étain fondu contre l'objet décapé par de l'acide chlorhydrique étendu et par du sel ammoniac.

Ce métal n'est pas vénéneux ; comme, en outre, il s'altère fort peu, on en fabrique de la vaisselle, des mesures, des comptoirs pour le vin, des feuilles minces pour envelopper le chocolat. On a, dans ces années dernières, introduit beaucoup de plomb dans l'étain *destiné à ces usages ; or*, comme le plomb est vénéneux,

cette innovation est fort dangereuse, et c'est à juste titre que leurs auteurs ont été poursuivis.

OXYDES D'ÉTAIN.

198. On connaît deux oxydes de l'étain :

le protoxyde... SnO,
le bioxyde..... SnO^2 (acides stannique et métastannique).

Protoxyde, $SnO = 67$. — Il s'obtient à l'état d'hydrate blanc en versant un carbonate alcalin ou mieux de l'ammoniaque dans une solution de protochlorure d'étain ; cet hydrate se transforme, quand on le chauffe, en oxyde anhydre de teinte olive. Cet oxyde est rouge si l'on évapore à sec le liquide sans avoir enlevé par des lavages l'ammoniaque et le sel ammoniacal formé dans la liqueur. L'hydrate de protoxyde d'étain est soluble dans la potasse et dans la soude ; si l'on évapore ces stannites alcalins dans le vide, il se dépose de l'oxyde anhydre en cristaux noirs.

Bioxyde d'étain, $SnO^2 = 75$. — Cet oxyde constitue la *cassitérite* naturelle, qui cristallise dans le système tétragonal.

Lorsqu'on traite l'étain par l'acide nitrique étendu, une violente réaction se déclare, et une poudre blanche se précipite. Elle constitue l'acide métastannique $Sn^5O^{10} + 10\,HO$; chauffée vers 100°, elle perd la moitié de cette eau ; traitée par les alcalis, elle fournit des composés incristallisables, dont la formule est :

$$MO\,4\,HO, Sn^5O^{10}.$$

Quand on verse une solution de carbonate de soude dans une solution de bichlorure d'étain, il se produit une poudre blanche, appelée l'acide stannique ; sa formule est SnO^2HO. L'hydrogène de ce corps est remplaçable par le potassium et le sodium ; les sels obtenus sont cristallisables. Cet hydrate diffère en outre du précédent en ce qu'il se dissout dans les acides.

SULFURES D'ÉTAIN.

199. Il en existe deux ; leurs formules SnS, SnS^2 correspondent à celles des oxydes. On les obtient à l'état hydraté en versant de l'hydrogène sulfuré dans un sel de protoxyde ou de bioxyde ; le premier est marron, le second est jaune ; tous deux sont des *sulfacides* : ils sont solubles dans le sulfhydrate d'ammoniaque et dans les sulfures alcalins.

Le bisulfure anhydre est désigné par le nom d'*or mussif*. On le prépare en chauffant au bain de sable 12 p. d'étain, 6 p. de

mercure, 7 p. de soufre et 6 p. de sel ammoniac. Le bisulfure est sublimé dans les parties supérieures du vase par le mercure et le sel ammoniac, sous forme d'un pain formé d'écailles jaunes d'or, brillantes, onctueuses, avec lesquelles on bronzait autrefois le bois.

CHLORURES D'ÉTAIN.

200. Il en existe deux; ils correspondent aux oxydes et aux sulfures.

Protochlorure, Sn Cl, 2 HO. — C'est le seul sel d'étain usité. On le prépare en dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique et en évaporant la liqueur à sec. Il se solidifie en aiguilles cristallines, de saveur très-styptique. Il se dissout dans un peu d'eau, mais une grande quantité de ce liquide y produit un dépôt d'oxychlorure à moins que l'on n'ait ajouté préalablement de l'acide chlorhydrique.

C'est un agent réducteur énergique; il ramène le chlorure d'or à l'état métallique, le bichlorure de mercure à l'état de protochlorure et même de mercure métallique. En teinture, il sert à ronger, sur certains points des étoffes, les couleurs aux sesquioxydes de fer et de manganèse en les désoxydant : il se forme un sel de protoxyde de ces métaux qui est dissous par l'eau.

201. **Bichlorure d'étain**. — Ce corps, appelé *liqueur de Libavius*, se prépare en dirigeant du chlore sec sur de l'étain placé dans une cornue qu'on chauffe légèrement; le bichlorure distille (*fig.* 93).

Fig. 93.

C'est un liquide très-fumant, bouillant à 120°. Il s'unit à l'eau avec violence, et il peut donner naissance à des cristaux de l'hydrate $SnCl^2\ 5\ HO$, si l'on n'emploie qu'une petite quantité de ce liquide.

L'étain, traité par l'eau régale, fournit un mélange des deux chlorures, nommé la *composition d'étain*.

CARACTÈRES DES DISSOLUTIONS D'ÉTAIN.

Réactifs.	*Sels de Sn O.*	*Sels de Sn O^2.*
Potasse, soude.	Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, brunissant quand on le chauffe.	Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, ne noircissant pas quand on le chauffe.
Ammoniaque.	Précipité blanc insoluble.	Précipité blanc soluble dans un excès de réactif.
Acide sulfhydrique.	Précipité marron, soluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.	Précipité jaune soluble dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.
Sels d'or, de mercure.	Précipité d'or, de mercure.	Pas de précipité.

BISMUTH ET COMPOSÉS.

Bi = 210.

Emploi des composés du bismuth en médecine. — Le bismuth n'offre guère à la médecine qu'une préparation, le sous-nitrate. Cependant on ordonne quelquefois l'hydrate de l'oxyde de bismuth, et le lactate de ce métal. C'est un bon médicament dans les gastralgies.

202. **Extraction, propriétés du bismuth.** — La nature nous offre ce corps à l'état natif; sa métallurgie consiste à le séparer de sa gangue en le fondant dans des tubes en fer inclinés. On le débarrasse du soufre et de l'arsenic, qu'il contient fréquemment, en le chauffant au rouge, deux ou trois fois, avec le vingtième de son poids de nitre, qui change ces corps étrangers en sulfate et en arséniate.

Le bismuth est un métal blanc rougeâtre, remarquable par la facilité avec laquelle il cristallise; ses cristaux sont des rhomboèdres. Il se brise sous le laminoir ou le marteau, et il se pile avec facilité. Sa densité est 9, 8. Il fond à 264°, et il est, comme

la glace relativement à l'eau, plus léger à l'état liquide qu'à l'état solide.

Ce métal s'altère à peine à froid dans l'air et dans l'eau; il brûle au rouge dans l'air et donne l'oxyde BiO^3. Il brûle dans le chlore à une température peu élevée.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne l'attaquent que s'ils sont concentrés et bouillants; l'acide azotique réagit sur lui très-énergiquement.

OXYDES.

203. On en connaît deux : ils ont pour formules BiO^3, BiO^5.

On prépare l'oxyde BiO^3 par le grillage du métal ou mieux en calcinant l'azotate. Si l'on verse de la potasse dans une solution de nitrate de bismuth, l'oxyde se précipite à l'état d'hydrate. Ce composé, lavé, séché à une température modérée, a été indiqué pour remplacer le sous-nitrate. L'oxyde anhydre est jaune, fusible; ce liquide perce très-rapidement les creusets de terre.

L'oxyde BiO^5 est sans intérêt; il se prépare, en combinaison avec la potasse, en dirigeant un courant de chlore dans l'oxyde BiO^3 en suspension dans de l'eau chargée de potasse.

Sous-nitrate de bismuth, magistère de bismuth. — On verse dans un matras 150 grammes d'acide nitrique à 1,42, et 150 grammes d'eau, puis on y ajoute par petites portions 200 grammes de bismuth en poudre grossière. Lorsque tout est introduit, on porte la liqueur à l'ébullition pour compléter la dissolution, et on la décante dans une capsule de porcelaine. On évapore la liqueur aux 2/3, et on l'abandonne au refroidissement si l'on se propose de préparer le nitrate neutre cristallisé $BiO^3, 3AzO^5 + 3HO$.

Si l'on se propose de préparer le sous-nitrate, on verse le liquide dans 40 fois son poids d'eau, en agitant le mélange continuellement. Il se forme un précipité blanc, très-abondant, de sous-nitrate qu'on lave plusieurs fois par décantation et qu'on fait égoutter, puis sécher sur un filtre ou sur une assiette.

Le liquide, surnageant le précipité, est formé de nitrate de bismuth extrêmement acide; sursaturé par l'ammoniaque, il fournit un précipité d'oxyde hydraté.

Le sous-nitrate de bismuth est d'un blanc nacré, il est attaqué par les vapeurs sulfhydriques et par certaines matières organiques. Les médecins l'emploient en poudre, et sous forme de crème délayée dans l'eau (M. Quesneville).

Chlorure de bismuth. — Ce corps, $BiCl^3$, constitue une matière déliquescente qui se transforme, au contact de beaucoup d'eau, en une poudre blanche d'oxychlorure BiO^2Cl, appelée le *blanc de perle*, qui a l'inconvénient de noircir au contact des émanations sulfhydriques. Ce chlorure s'obtient en dirigeant du chlore sec sur du bismuth légèrement chauffé.

Caractère des sels de bismuth. — Incolores, décomposables par l'eau.

Potasse, soude, ammoniaque. — Précipité blanc insoluble.

Acide sulfhydrique. — Précipité noir insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

PLOMB ET COMPOSÉS.

204. Ce métal devrait être placé dans la famille du barium, du strontium et du calcium.

Les préparations du plomb sont fréquemment usitées pour l'usage externe. Elles sont fort rares, au contraire, pour l'usage interne, et c'est à juste titre, car les composés du plomb sont des agents toxiques énergiques.

PLOMB MÉTALLIQUE.

$Pb = 103{,}5.$

205. **État naturel. Métallurgie.** — Le minerai du plomb est la galène PbS. Il est préparé comme celui d'étain (196), puis il est traité par une des méthodes suivantes.

1° *Procédé par réaction.* — La galène est grillée imparfaitement dans un four à réverbère, ce qui donne un mélange de sulfate, d'oxyde et de sulfure de plomb. Ces matières sont ensuite fortement chauffées dans le même four, mais en ayant soin de clore toutes les ouvertures : du plomb est le produit de cette réaction qui peut s'exprimer par les deux égalités suivantes :

$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO^2,$$
$$PbO,SO^3 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO^2.$$

2° *Procédé par réduction.* — La galène est fondue dans des fours à cuves avec du fer :

$$PbS + Fe = FeS + Pb.$$

Il se forme, outre le plomb, des sous-sulfures de plomb qu'on appelle des *mattes*. On grille celles-ci, puis on les fond avec du fer, du charbon et des scories.

Essai de la galène. — On fond dans un creuset 500 gr. de potasse solide, on y fait tomber peu à peu 100 gr. de galène, on agite avec un barreau en fer tant qu'il se forme des globules de plomb sur cette tige, et on chauffe plus fortement pendant un quart d'heure pour réunir le plomb. Lorsque le creuset est froid, on le casse, on détache le culot de plomb, on le bat sous le marteau pour détacher les scories, et on le pèse.

Propriétés. — Le plomb est gris à reflet bleu, assez mou pour être rayé par l'ongle et pour noircir le papier. Grâce à cette mollesse, ce métal rend les plus grands services pour conduire l'eau et le gaz à travers les sinuosités des appartements. Ces tuyaux sont sans soudure; ils sont fabriqués, comme le vermicelle, en forçant le métal, ramolli par la chaleur à passer dans des rainures en fer.

Il est malléable et ductile, il ne s'écrouit pas par la pression, il est peu tenace, sa densité est 11,3. Il fond vers 335° et il répand des vapeurs au rouge.

Le plomb se ternit à l'air. Fondu, il se recouvre d'une poudre jaunâtre de protoxyde. Dans l'eau distillée il donne rapidement naissance à des flocons blancs d'hydrocarbonate de plomb: du plomb entre en dissolution et l'eau acquiert des propriétés toxiques. La présence de certains sels, et notamment celle du sulfate et du carbonate de chaux qui se trouvent toujours dans les eaux terrestres, empêche cette dissolution.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique n'attaquent le plomb que s'ils sont concentrés et bouillants. L'acide nitrique réagit au contraire sur ce métal avec facilité.

Les acides organiques attaquent sensiblement le plomb en présence de l'air; aussi doit-on proscrire ce métal de la fabrication des mesures à liquides, de la vaisselle, etc.

OXYDES DE PLOMB.

206. On connaît les composés :

Pb^2O.....	sans intérêt;
PbO.....	*massicot* s'il est en poudre, *litharge* s'il est en cristaux préparés par fusion;
PbO^2.....	*acide plombique, oxyde puce;*
$2\,PbO, PbO^2$.	*minium.*

Protoxyde, PbO = 111,5, *massicot.* — On chauffe à l'air du plomb fondu. L'oxyde nage sur le bain; on l'enlève avec des rables, puis on le broie, et on le lave à grande eau. Le massicot

est entraîné par l'eau, et le plomb, qui s'était attaché à l'oxyde, se précipite au fond de ces cuves à laver où il est repris et refondu.

Le massicot sert à la fabrication du minium et de la céruse.

Litharge. — La litharge s'obtient en fondant le massicot; elle est le résidu de la coupellation des plombs argentifères.

La litharge varie de couleur avec la vitesse du refroidissement; elle est tantôt jaune, tantôt rouge. Maintenue longtemps en fusion, elle dissout des quantités notables d'oxygène qui se dégage au moment de la solidification.

L'oxyde de plomb est jaune, fusible vers le rouge. Le charbon et l'hydrogène le réduisent facilement. Il est à peine soluble dans l'eau; cette solution verdit le sirop de violettes. Il forme des sels avec les divers acides; cette basicité le rend capable d'attaquer les creusets en terre par suite de la formation d'un silicate fusible, et de se carbonater à l'air.

Il se dissout dans la potasse, la soude et la chaux, et il forme des corps salins, appelés *plombites*. Le plombite de chaux sert à faire une teinture pour les cheveux.

La litharge est employée en pharmacie pour la fabrication des emplâtres.

Minium. — Ce corps se prépare en grillant dans l'air le massicot à une température inférieure à son point de fusion. L'opération se fait en grand parce que le minium est une substance très-employée dans la peinture et dans la fabrication du cristal.

On chauffe le massicot dans des caisses en tôle, à une température voisine de 300°, jusqu'à ce que la couleur soit devenue d'un beau rouge. Sa composition varie suivant la durée de l'oxydation, mais on ne peut pas obtenir du minium qui renferme au-delà d'un équivalent de bioxyde pour deux de protoxyde. On a isolé le composé $PbO^2\,2\,PbO = Pb^3O^4$.

On obtient un minium de couleur orangée, appelé *mine orange*, en calcinant vers 300° le carbonate de plomb.

La chaleur rouge décompose le minium en protoxyde et en oxygène, la lumière le noircit. Les acides le transforment en bioxyde qui se précipite, et en un sel de protoxyde.

Le minium est quelquefois mélangé à de l'oxyde de fer ou à de la brique. Si le minium est pur, il se dissoudra dans l'eau aiguisée d'acide azotique à laquelle on aura ajouté un petit fragment de sucre; s'il est impur, les matières étrangères formeront un dépôt dans le fond du vase.

Bioxyde, $PbO^2 = 119{,}75$. — On le prépare en faisant

bouillir, pendant une demi-heure environ, du minium avec de l'acide azotique étendu d'eau. On jette sur un filtre; la liqueur est une solution d'azotate de plomb, le bioxyde de plomb reste sur le filtre.

Le soufre, broyé avec le bioxyde de plomb bien sec, s'enflamme. Cet oxyde absorbe l'acide sulfureux par l'agitation avec ce gaz :

$$SO^2 + PbO^2 = PbO, SO^3.$$

C'est un réactif oxydant usité.

Il se dissout dans les solutions concentrées d'alcalis, et il forme des plombates, sels peu stables (M. Fremy).

SELS DE PLOMB.

Azotate de plomb, $PbO, AzO^5 = 165{,}50$. — Ce sel se forme quand on chauffe le protoxyde de plomb ou le plomb avec de l'acide azotique étendu. L'évaporation de la liqueur le fournit en octaèdres réguliers peu solubles. Ce sel soumis à la calcination donne de l'acide hypoazotique (58).

207. **Carbonate de plomb. Céruse.** — Ce sel se rencontre dans la nature avec la forme de l'arragonite. La céruse est un hydrocarbonate de plomb qui se rapproche de la composition :

$$2\,(PbO, CO^2), PbO\,HO.$$

On fabrique ce corps en traitant les acétates basiques de plomb par l'acide carbonique : tout l'oxyde de plomb, en excès sur la quantité nécessaire pour former de l'acétate neutre, se précipite à l'état de céruse. Le procédé le plus ancien est exploité dans le nord de la France, il est désigné par le nom de *procédé hollandais*.

On place de champ dans un creuset des lames de plomb enroulées sur elles-mêmes, après avoir versé du vinaigre de basse qualité dans le fond de ce vase. On dispose beaucoup de ces creusets dans du fumier chaud ou de la tannée, etc., en ayant soin de les recouvrir de lames de plomb, et on les laisse ainsi 30 à 40 jours. Le vinaigre, évaporé par la chaleur du fumier, forme sur les lames du sous-acétate qui est transformé en carbonate par l'acide carbonique produit par la fermentation. On retire et on bat ces lames pour détacher la céruse, et on les place de nouveau dans les creusets.

Thenard a donné un procédé plus rationnel qui se résume à ceci : du protoxyde de plomb est changé en sous-acétate par le contact avec de l'acide acétique. Ce sous-acétate, soumis à un

courant d'acide carbonique, fournit un dépôt de céruse, et régénère l'acétate neutre, lequel, théoriquement parlant, sert à former de nouveau du sous-acétate qu'on décompose par de l'acide carbonique, et ainsi de suite.

La céruse est rarement pure dans le commerce. Souvent on l'additionne de sulfate de baryte, quelquefois de craie, de sulfate de plomb, et d'oxyde de zinc. Si la céruse renferme du sulfate de baryte ou de plomb, elle ne se dissoudra pas totalement dans l'eau acidulée par l'acide nitrique. On reconnaîtra le sulfate de plomb à ce que le résidu, bien lavé pour enlever tout le sel de plomb soluble, noircira par l'hydrogène sulfuré.

Pour reconnaître la chaux (*craie*) on évaporera la solution et on reprendra le résidu par l'alcool : l'azotate de chaux se dissoudra dans l'alcool.

Pour constater la présence de l'oxyde de zinc, on dissoudra la matière dans de l'acide nitrique très-étendu, et on fera passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré. La solution étant acide, le plomb seul sera précipité; on filtrera et l'on cherchera le zinc dans la solution.

Chromates de plomb ou jaunes de chrome. — On prépare les jaunes de chrome en versant une solution de sel de plomb dans un chromate dissous.

La concentration de la liqueur, l'élévation de température, l'addition d'un alcali, varient et foncent considérablement la teinte.

208. **Sulfure de plomb, galène,** PbS. — Ce corps se présente en cristaux d'un noir bleuâtre, métalliques, du système cubique, ayant une densité égale à 7,5. Il est fusible au rouge et volatilisable.

L'oxygène ou l'air changent la galène en oxyde et en sulfate; le fer la réduit : tels sont les deux principes sur lesquels repose l'extraction du plomb (205).

On l'emploie sous le nom d'*alquifoux* pour faire un vernis à la surface des poteries communes.

Chlorure de plomb. — Ce corps se prépare en versant un sel de plomb dans un chlorure soluble. Il se précipite sous forme d'une poudre blanche à peine soluble dans l'eau bouillante. Il fond au rouge. Si l'on ajoute de la litharge à ce chlorure en fusion, on obtient des corps employés en peinture sous les noms de jaune *minéral*, de jaunes de *Paris*, de *Vérone*, de *Turner*.

Iodure de plomb, PbI = 230,5. — On verse une solution *froide* d'iodure de potassium dans du nitrate de plomb dissous

jusqu'à ce qu'il cesse de se produire un précipité jaune. On lave et on sèche ce précipité. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau froide; il se dissout notablement dans l'eau bouillante, surtout s'il y a de l'iodure alcalin en dissolution; on l'obtient en cristaux nacrés par le refroidissement de cette solution. Ce corps, dont l'action a été exagérée à une certaine époque, est employé en pommade comme résolutif dans divers cas d'engorgements.

209. **Caractères des sels de plomb.** — Incolores; à saveur douce, puis astringente; très-vénéneux.

Potasse, soude. Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

Ammoniaque. Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Acide sulfurique, sulfates. Précipité blanc, très-peu soluble.

Acide chlorhydrique, chlorures. Précipité blanc, un peu soluble.

Chromates alcalins. Précipités jaunes.

Acide sulfhydrique. Précipité noir, insoluble dans les sulfures alcalins.

Empoisonnements par le plomb. Stupéfiants. — Les composés du plomb sont des agents toxiques redoutables. Ils ne produisent pas d'irritation comme les corrosifs (71), ils n'agissent pas par altération générale comme les hyposthénisants (95). Ils affectent spécialement le système nerveux, et font partie d'une nouvelle classe de poisons appelés les *stupéfiants*.

Leur influence se manifeste par de la céphalalgie, des défaillances, des vertiges, des vomissements, un gonflement de l'abdomen. A la suite de ces symptômes vient du délire, un embarras dans la respiration, et une paralysie plus ou moins générale.

L'empoisonnement aigu par le plomb est peu fréquent, mais l'intoxication lente est malheureusement assez commune parce que l'on se sert quelquefois de réservoirs et d'ustensiles, contenant du plomb, pour renfermer des liquides alcooliques, des conserves alimentaires; parce que ce métal (*alquifoux*) entre dans le vernis de divers vases destinés à faire cuire les aliments, et que l'oxyde de plomb entre dans la composition de certains cosmétiques. Mais ce sont les plombiers, les potiers, les peintres, et surtout les ouvriers dans les fabriques de minium et de céruse, qui sont exposés aux poussières saturnines.

On a trouvé ces jours derniers du plomb dans le pain de certains boulangers de Paris qui avait été signalé comme de mauvaise nature. Ce fait tenait à ce que l'on avait employé des bois de démolition pour chauffer le four, et le plomb provenait des peintures au blanc de plomb déposées sur ces bois.

Le plomb est absorbé peu à peu par les voies digestives ou respiratoires, et même par la peau ; et, comme son élimination est très-faible, au bout de quelque temps il s'est accumulé en proportions assez notables pour amener l'intoxication. Celle-ci se déclare quelquefois avec rapidité, mais d'ordinaire elle n'apparaît qu'après plusieurs semaines, plusieurs mois même. Le visage devient jaune pâle, les forces diminuent, le corps s'amaigrit, les gencives se bordent d'un liséré bleuâtre de sulfure de plomb, l'haleine devient fétide, la sensation s'affaiblit dans les bras. A ces symptômes se joignent peu à peu une constipation opiniâtre, et des coliques, appelées *coliques de plomb*, caractérisées par une douleur, souvent très-vive à l'ombilic, qui s'atténue par la pression. Puis viennent des accidents nerveux, syncopes, délire, accès épileptiformes, paralysie partielle affectant surtout les muscles du bras et de la main. Ces accès cessent, reprennent après des intervalles qui sont quelquefois éloignés de plusieurs mois, et enfin une paralysie ou une apoplexie amène la mort.

Les lésions sont peu accusées. Pour reconnaître ce poison on détruit la matière organique dans une capsule de porcelaine par de l'acide azotique, on reprend le résidu par de l'eau acidulée avec l'acide azotique, on filtre, on lave le filtre, et on évapore la liqueur à sec pour chasser l'acide azotique. Le résidu est repris par l'eau, et le liquide est traité par les réactifs des sels de plomb.

Les empoisonnements aigus par les sels de plomb sont rares. Dans ce cas le mieux serait d'administrer du sulfate de soude ou de magnésie qui précipiterait le plomb à l'état insoluble. M. Bouchardat a conseillé le persulfure de fer hydraté ; c'est un bon antidote, mais, comme il est insoluble, il ne pénètre pas dans les petits vaisseaux comme les sels précédents.

M. Mitscherlich recommande à juste titre l'eau albumineuse qui coagule les composés du plomb. Ces antidotes chimiques n'ont pas dans les empoisonnements lents l'efficacité qu'ils ont dans l'intoxication aiguë, parce que le poison a pénétré à la longue dans les parties les plus diverses du corps et les plus éloignées du tube digestif en y formant des combinaisons avec l'albumine, et que l'antidote ne peut aller l'y chercher ou détruire ces combinaisons.

Nous avons fait connaître la méthode donnée par M. Melsens pour la guérison des empoisonnements lents par le plomb (156).

CUIVRE ET COMPOSÉS.

uivre a sa place naturelle dans la série magnésienne, et
urions dû l'étudier après le fer ; ce qui aurait pu se
nous n'avions pas craint de déroger à l'habitude géné-
ı plaçant le bismuth près de l'antimoine, l'étain près du
ı, et le plomb près du calcium.

Action des sels de cuivre sur l'économie. — Les
cuivre sont très-vénéneux ; aussi ne les emploie-t-on à
eur que dans quelques cas très-rares. Ils sont vomitifs
ants.

uivre métallique, l'ammoniure de cuivre, ont été préconi-
itre l'épilepsie. A l'extérieur, ils sont usités comme as-
its ou même comme caustiques.

CUIVRE MÉTALLIQUE.

Cu = 32.

État naturel. Extraction. — Le cuivre se rencontre
nature, surtout à l'état de *pyrite de cuivre*, minéral jaune
que formé de sulfure, Cu^2S, contenant du sulfure, de fer ;
t il est associé à des sulfures d'antimoine, d'arsenic, d'ar-
le plomb, etc.

rouve encore le cuivre natif, à l'état d'oxyde Cu^2O, et
carbonates (*malachite, azurite*).

aitement de ces derniers composés est une simple fusion
ı charbon.

aitement des sulfures est très-compliqué. On les soumet
illage pour les débarrasser de la majeure partie du soufre,
timoine et de l'arsenic. Les autres métaux s'oxydent par-
ent. La masse est alors fondue avec du charbon et de la
Le fer forme une scorie de silicate de fer, le cuivre réduit
ıu soufre abandonné par le fer, et constitue un sous-sul-
ndu qu'on appelle une *matte*.

matte est encore ferrugineuse ; on la grille et on la fond
veau avec de la silice et du charbon jusqu'à ce que tout
it disparu. On la grille alors pour brûler tout le soufre,
init par obtenir du cuivre légèrement oxydé qu'on ré-
ar le charbon.

priétés. — Le cuivre est d'un beau rouge, très-malléable,
et tenace. *Sa densité varie entre* 8,85 et 8,95. Il fond vers
t il émet des vapeurs, car la flamme se colore en vert.

Le cuivre se patine à l'air, en se recouvrant d'un hydrocarbonate.

Les acides les plus faibles favorisent l'oxydation du cuivre; ainsi, l'huile qui sert à graisser les machines, le vinaigre placé dans un vase de cuivre, prennent-ils une teinte verte très-rapidement. Comme les sels de cuivre sont vénéneux, on proscrit à juste titre dans les cuisines les vases en cuivre non étamé.

L'ammoniaque détermine l'oxydation de ce métal d'une façon plus rapide encore. Agitez de la tournure de cuivre avec de l'ammoniaque dans un flacon plein d'air, aussitôt la liqueur se colorera en bleu et la température s'élèvera. La réaction est complexe; il se forme de l'azotate et de l'azotite d'une base renfermant du cuivre, de l'oxygène et de l'ammoniaque. Ce liquide bleu jouit de la singulière propriété de dissoudre la cellulose (M. Schweitzer). La meilleure méthode pour l'obtenir consiste à placer le cuivre dans une allonge et à faire passer plusieurs fois l'ammoniaque sur ce métal.

Le chlore et le soufre se combinent avec incandescence au cuivre à une température peu élevée.

L'acide nitrique l'attaque à froid avec violence (56). L'acide sulfurique ne réagit que s'il est concentré, et alors il se forme de l'acide sulfureux (67). L'acide chlorhydrique est presque sans action sur lui.

On purifiera le cuivre en faisant cristalliser plusieurs fois du sulfate de cuivre, et en plaçant des barreaux de fer dans la solution. Le cuivre se précipite : on le met en digestion avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le fer, puis on le lave, et on le fond avec un peu de borax et d'oxyde de cuivre. Ce dernier précipite le peu d'oxyde étranger qui pourrait rester, et le borax dissout cet oxyde.

OXYDES DE CUIVRE.

212. On connaît,

le sous-oxyde.....	Cu^2O.....	appelé encore	le protoxyde,
le protoxyde.....	CuO.....	» »	le bioxyde.

Sous-oxyde, $Cu^2O = 71{,}50$. — On prépare cet oxyde en faisant bouillir une dissolution d'acétate de cuivre $CuO, C^4H^3O^3$ avec du sucre. La matière organique a pour effet de ramener CuO à l'état de Cu^2O.

On obtient l'oxyde hydraté en versant de la potasse dans une solution du chlorure Cu^2Cl; cet hydrate est très-oxydable.

C'est une base extrêmement faible, car on ne connaît guère que son acétate ; elle se détruit, au contact des acides, en donnant du cuivre et de l'oxyde Cu O.

Cet oxyde colore les verres d'une teinte rouge magnifique, très-usitée aujourd'hui.

Protoxyde, Cu O = 39,75. — On prépare cet oxyde, soit en grillant le cuivre au rouge dans un têt, puis en détachant, par le frottement sur un tamis, les écailles d'oxyde formées ; soit en dissolvant le cuivre dans l'acide azotique, évaporant la liqueur à sec, et calcinant le nitrate.

On obtient l'oxyde hydraté en versant de la potasse dans un sel de cuivre. Cet hydrate est bleu, il noircit dans l'eau elle-même vers 60° en se déshydratant.

L'oxyde est noir ; il est facilement réduit par le carbone et l'hydrogène, et cette réductibilité le fait servir au dosage du carbone et de l'hydrogène dans les matières organiques.

Cet oxyde se dissout dans l'ammoniaque, et communique à la liqueur une teinte bleu foncé.

Il colore les fondants en vert bleu.

SULFATE DE CUIVRE.

$$Cu\,O, S\,O^3 + 5\,H\,O = 124{,}75.$$

213. Ce sel, appelé *couperose* ou *vitriol bleu*, s'obtient comme résidu de l'affinage des métaux précieux. On le fabrique encore en chauffant des lames de cuivre dans des fours fermés ; lorsque le métal est porté au rouge on jette du soufre qui sulfure le cuivre. On ouvre alors les portes du four pour que l'air y pénètre : le sulfure se change en sulfate. On trempe les feuilles dans l'eau pour dissoudre le sel, et on évapore la liqueur à cristallisation.

Ce sel cristallise en prismes du système triklinoédrique, d'un bleu verdâtre. Ils s'effleurissent à l'air. A 100° ils ne conservent qu'un seul équivalent d'eau qui se sépare des éléments du sel à une température beaucoup plus élevée. Le sel anhydre est incolore ; au contact de l'eau il reprend sa couleur. Au rouge il se détruit. Il faut deux parties d'eau chaude et quatre parties d'eau froide pour le dissoudre.

Ce sel est isomorphe avec les sulfates de fer et de zinc.

Lorsque l'on verse de l'ammoniaque dans sa solution, il se précipite d'abord de l'oxyde de cuivre hydraté, puis ce précipité se dissout en donnant une liqueur, d'un bleu intense, qui est formée

par le sulfate d'une base ammoniée, nommée l'oxyde ammonio-cuprique.

Le vitriol bleu renferme souvent du vitriol vert. Pour enlever ce fer on dissout le sel dans l'eau, on y ajoute de l'eau de chlore pour suroxyder le fer, et on verse de l'ammoniaque en excès. L'oxyde de cuivre se précipite d'abord, puis se redissout, tandis que le fer reste précipité en flocons gélatineux de peroxyde de fer. On peut aussi ajouter à la solution de l'acide azotique pour peroxyder le fer, puis on évapore à sec. On reprend par l'eau; le peroxyde de fer reste presque entièrement insoluble à l'état de sous-sulfate. Pour enlever le reste on filtre la liqueur et on la fait bouillir avec de l'hydrate d'oxyde de cuivre.

Le sulfate de cuivre forme la base des bains de galvanoplastie. Il est très-employé en teinture. Il sert à faire les autres sels de cuivre.

Emplois médicaux. — Il est usité en médecine comme astringent et caustique. On l'emploie en collyre à la dose de 10 centigr. pour 100 gr. d'eau; en injection dans la proportion de 20 centigr. pour 100 gr.; à la dose de 1/15 en pommade sur des ulcères de mauvaise nature. On guérit les aphtes en les touchant avec un cristal de ce sel, et on s'en est servi avec succès, à la dose de 10 à 30 centigr. dans une potion, pour le traitement du croup. On l'emploie en Angleterre comme vomitif.

Arsénite de cuivre, $2CuO, AsO^3$. — Ce sel, appelé *vert de Scheele*, se précipite quand on verse du sulfate de cuivre dans de l'arsénite de soude.

Carbonate de cuivre. — On trouve dans la nature un minéral d'un beau vert, appelé la *malachite*, qui a pour formule $2CuO, HO\ CO^2$. On obtient une poudre verte (*vert minéral*), qui a la même composition, lorsqu'on fait bouillir des solutions de sulfate de cuivre et de carbonate alcalin.

Il existe dans le sol un minéral d'un beau bleu qui a pour composition $3CuO, HO\ 2CO^2$. C'est l'*azurite* dont il existait à Chessy, près de Lyon, un minerai presque épuisé aujourd'hui. La poudre d'azurite constitue les *cendres bleues*.

Sulfures de cuivre. — Le sulfure Cu^2S existe dans la nature, il est désigné par le nom de *chalkosine*. Uni au sulfure de fer, il forme la pyrite de cuivre.

Chlorures de cuivre. — On obtient le chlorure, $CuCl + 2HO$, formé de petits cristaux verts, en dissolvant à chaud l'oxyde, CuO, dans l'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on fait bouillir de l'oxyde, CuO, et du cuivre avec l'a-

cide chlorhydrique, il se forme une liqueur noire qui est une dissolution de chlorure, Cu^2Cl, dans l'acide chlorhydrique. Si l'on verse de l'eau dans ce liquide, le chlorure, Cu^2Cl, se précipite en petits tétraèdres blancs que l'air colore et oxyde rapidement.

Ce chlorure se dissout dans l'acide chlorhydrique, et l'on utilise cette solution pour absorber l'oxyde de carbone (105).

Il donne avec l'ammoniaque une solution incolore qui absorbe énergiquement l'oxygène en bleuissant.

CARACTÈRES DES SELS DE CUIVRE.

Réactifs.	*Sels de Cu^2O.*	*Sels de CuO.*
	Sels incolores se transformant à l'air dans les sels de CuO.	Sels bleus ou verts.
Potasse. Soude.	Précipité jaune qui rougit par ébullition de la liqueur.	Précipité bleu qui noircit par ébullition de la liqueur.
Ammoniaque.	Précipité jaune soluble dans un excès.	Précipité bleu soluble dans un excès (*bleu céleste*).
Ferrocyanure de potassium.		Précipité marron assez sensible pour déceler des millionièmes de cuivre.
Acide sulfhydrique.		Précipité noir insoluble dans les sulfures alcalins.

214. **Alliages de cuivre.** Le bronze (*airain des anciens*) était dans l'origine un alliage de cuivre et d'étain. Plus tard on y a ajouté, par économie ou par d'autres motifs, divers autres métaux, et voici la composition des principaux bronzes usités.

	Bronze des canons.	Bronze des instruments sonores.	Bronze monétaire.	Robinets pour machines à vapeur.
Cuivre,	90,0	78 ou 80	95	88
Étain,	10,0	22 ou 20	4	8
Zinc,	»	»	1	4
Plomb,	»	»	»	»
	100,0	100	100	100

Les bronzes ont plus de sonorité, de ténacité et de fusibilité

que le cuivre. La trempe leur rend la malléabilité et la ténacité que la pression leur a fait perdre.

Ils se séparent au moment de la coulée en plusieurs alliages, ou, autrement dit, ils éprouvent une forte liquation (123) ; aussi n'obtient-on que difficilement des bronzes homogènes. Lorsque l'on fabrique un canon, on est obligé de couler une masse beaucoup plus longue que le canon ne doit être, et de rejeter la portion supérieure qui, renfermant beaucoup d'étain, serait très-fusible ; cette partie se nomme la *masselotte*.

Laitons. — Le laiton type est un alliage de 33 de zinc et de 67 de cuivre. On y ajoute aujourd'hui d'autres métaux, et on varie les proportions suivant les usages auxquels on destine ces alliages. Voici la composition des laitons usuels :

	Laiton des tourneurs.	Similor.	Chrysocale ordinaire.
Cuivre,	65,0	88,0	90,0
Zinc,	33,3	12,0	7,9
Plomb,	1,5	»	1,6
Étain,	0,2	»	0,5
	100,0	100,0	100,0

Essai des minerais de cuivre. — Il faut distinguer le cas où les minerais sont oxydés et celui où ils sont sulfurés. On peut opérer par voie sèche ou par voie humide.

Voie sèche. Oxydes, carbonates. — On fond dans un creuset en terre 20 gr. du minerai avec le même poids de flux noir. Quand la matière est devenue bien liquide, on retire le creuset du feu ; on le laisse refroidir, on le casse, et on en détache le culot métallique. Avant de le peser on le met digérer quelques instants avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, puis on le lave, et on le sèche.

Sulfures. — On grille cette matière réduite en poudre fine, puis on la fond comme dans l'essai précédent. Cet essai présente un inconvénient qui doit le faire rejeter. Il est à peu près impossible d'enlever tout le soufre par le grillage, et alors le cuivre renferme d'ordinaire une petite quantité de sulfure.

Voie humide. — On prend 5 gr. du minerai pulvérisé avec soin, et on les traite dans un ballon par de l'eau régale qu'on ajoute peu à peu. On forme généralement cette eau régale avec 4 p. d'acide chlorhydrique et 1 p. d'acide nitrique.

On étend de 3 à 4 volumes d'eau, on filtre pour séparer la *gangue* et le soufre non oxydé ; on lave le filtre, et on introduit un

barreau de fer doux dans la liqueur claire. Le cuivre se dépose sur le fer; si l'action ne se produisait pas, on l'activerait en mettant le vase dans un bain-marie. Au bout de douze heures, la précipitation du cuivre est terminée. Pour s'en assurer on plonge, pendant un quart d'heure, dans le liquide, l'extrémité d'une aiguille ou d'une petite tige de fer; elle ne doit pas se recouvrir de cuivre.

On détache alors le cuivre, déposé sur le barreau, à l'aide d'un pinceau, on recueille ce métal sur un filtre, on le lave deux ou trois fois avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, puis avec de l'eau pure; on le sèche à une température peu élevée de façon à ne pas l'oxyder, et enfin on le pèse. Il est mieux, au lieu de le peser à l'état pulvérulent, de le fondre dans un petit creuset en terre avec du cyanure de potassium.

La précipitation ne doit jamais être faite en présence de l'acide azotique.

Essai d'un bronze ou d'un laiton. — On en prend 5 gr., on les traite par l'acide nitrique, on étend de beaucoup d'eau, et on filtre pour séparer l'étain qui s'est précipité à l'état d'acide stannique. On recueille le précipité, on le lave plusieurs fois avec de l'eau distillée, et on le grille avant de le peser. La meilleure manière de faire cette opération est de détacher la matière du filtre, de la faire tomber dans une petite capsule de porcelaine, de porter cette capsule dans un moufle ou sur une lampe à double courant d'air, et de faire brûler le filtre au-dessus de la capsule. Ceci fait, on retire la capsule, on mouille la matière refroidie avec quelques gouttes d'acide nitrique, on calcine, puis on pèse.

On verse dans la liqueur de l'ammoniaque, puis du carbonate d'ammoniaque, qui dissolvent le cuivre et qui fournissent un précipité de carbonate de plomb qu'on peut recueillir, laver, et changer en sulfate de plomb que l'on pèse après calcination. Quelquefois ce carbonate de plomb est souillé de peroxyde de fer qu'on reconnaît aux flocons gélatineux rougeâtres qu'il forme au milieu de la poudre blanche de carbonate de plomb.

Pour doser le cuivre dans cette liqueur on pourrait saturer l'ammoniaque par de l'acide chlorhydrique, et précipiter le métal par une lame de fer, comme nous l'avons indiqué dans l'essai de cuivre.

Le meilleur moyen de doser le zinc est de prendre $1^{gr},0$ de l'alliage et $0^{gr},5$ d'étain *pur*, de placer le tout dans un creuset *en charbon, d'enfermer* ce creuset dans une caisse

en terre lutée et remplie de poussier de charbo
chauffer le tout pendant huit à dix heures au rouge.
vaporise, et le poids du culot obtenu, comparé
réunis de l'alliage et de l'étain, fournit la proportio
Ce mode d'essai est exact quand l'alliage ne contie
plomb.

215. **Empoisonnements par les composés du**
Le cuivre est, après le phosphore et l'arsenic, l'agent
commettre le plus d'empoisonnements. L'emploi si
des ustensiles en cuivre amène un grand nombre d'int
par accident. La préparation du vitriol bleu et celle
composés du cuivre; l'emploi du sulfate de cuivre d
vanoplastie, dans l'impression sur étoffes, le travail
constituent autant d'industries dangereuses. Enfin
coupables industriels ajouter du vert-de-gris à des fru
de-vie ou à des conserves alimentaires pour leur
teinte qu'ils ont à l'état frais.

Heureusement, les verts de Scheele, de Schweinfurt,
et par le cuivre et par l'arsenic, ne sont plus guère u
jourd'hui, le sulfate et les acétates de cuivre sont les
de ce métal le plus ordinairement employés comme ag
poisonnement; 2 à 3 grammes de vert-de-gris (*sous*
cuivre) peuvent amener la mort.

Le cuivre agit par altération générale, c'est un hypo
comme l'arsenic et le phosphore.

Il faut distinguer l'empoisonnement aigu et l'empoi
lent.

L'empoisonnement aigu est annoncé par des vomis
matières verdâtres, des déjections alvines nombreus
pagnées d'affreuses coliques, et une saveur métalliq
sagréable que rien ne peut faire disparaître. A ce
effets succède le ballonnement du ventre qui devien
sible à la compression. Des défaillances, du délire,
vulsions amènent la mort, qui n'arrive généralemen
plusieurs jours, mais on connaît des exemples d'empoi
par le cuivre terminés fatalement en quelques heur

Lorsque le malade est soigné aussitôt après l'in
poison, il est rare que l'empoisonnement soit mortel.
seillé l'emploi de la limaille de fer et de zinc; ces p
l'inconvénient de ne pas pouvoir passer dans les petits
mais elles décomposent le sel de cuivre qui n'a pas
absorbé. Du prussiate jaune de potasse ira précipit

dans les vaisseaux éloignés et dans les capillaires. Le mieux est de battre des œufs et de donner aussitôt, et à plusieurs reprises, ce liquide albumineux qui coagule les sels de cuivre.

L'empoisonnement lent par le cuivre a lieu chez les personnes qui, par leur état, sont exposées sans cesse à des poussières cuivreuses. Il se traduit par des maux d'estomac, des coliques, des douleurs dans les articulations, des sueurs nocturnes, un amaigrissement général, un teint blême, la formation d'un liséré sur les gencives, non plus bleuâtre comme avec le plomb, mais rouge pourpre, par une coloration verdâtre de l'épiderme, et par une saveur métallique désagréable, tandis que les sels de plomb produisent une saveur douceâtre.

Les lésions produites par les composés du cuivre sont variables.

L'expert ne doit pas négliger d'examiner avec soin les membranes du tube digestif, parce qu'il peut y découvrir des corps verdâtres ou des points bleus.

Pour rechercher le poison on peut simplement incinérer les matières, traiter les cendres par l'acide nitrique étendu, et rechercher le cuivre dans la liqueur filtrée.

Les huitres de Marennes doivent, dit-on, leur teinte verte à du cuivre provenant du banc sur lequel elles se développent. La présence du cuivre a été signalée dans le thé vert, dans divers extraits ou sirops, dans des fruits à l'eau-de-vie, des cornichons, dans de l'eau de fleur d'oranger, et même dans certains pains. Ce dernier fait est des plus graves; il s'est produit il y a déjà quelques années, et il est dû à ce que la panification est plus rapide quand on ajoute un peu de sulfate de cuivre à une farine avariée. Pour reconnaître la présence du cuivre dans le pain, on l'incinère, on ajoute à la cendre de l'acide azotique, puis on étend d'eau distillée, et on essaye dans cette liqueur les réactifs des sels de cuivre; le plus sensible est le prussiate jaune. On ne peut pas l'employer directement si le cuivre est mêlé de fer; dans ce cas on commence par précipiter le fer au moyen de l'ammoniaque; on filtre, puis on neutralise la liqueur par de l'acide acétique, et on y verse le prussiate.

On a beaucoup discuté pour savoir si le cuivre existe normalement dans l'économie; il paraît prouvé qu'il n'en est rien.

MERCURE ET COMPOSÉS.

216. **Action sur l'économie.** — Ce métal et ses composés doivent être placés au premier rang des médicaments altérants. Les

mercuriaux sont employés avec succès dans une foule de maladies. Ils tuent les vers intestinaux et les animaux inférieurs. Ils constituent l'antisyphilitique par excellence. Ils réussissent dans la plupart des affections scrofuleuses et lymphatiques, et ils sont un remède précieux dans certaines maladies chroniques de la peau.

L'énumération des préparations mercurielles serait extrêmement longue. On peut les diviser en deux grandes classes.

Les premières, qui ont le calomel pour type, correspondent au premier degré d'oxydation du mercure; leur action est lente. Les secondes, qui ont pour principal représentant le sublimé corrosif, correspondent au degré supérieur d'oxydation du mercure, et ont une activité foudroyante.

M. Mialhe a fait une étude approfondie des diverses préparations mercurielles au point de vue de leur action thérapeutique, et sa théorie, très-ingénieuse, donne une explication satisfaisante de cette action si différente des composés mercuriels au maximum et au minimum.

1° Le mercure et tous ses composés produisent, en présence de l'air et des chlorures alcalins, un chlorure double soluble renfermant le sublimé corrosif et le chlorure alcalin. Or, comme ce sont les sels au maximum qui agissent, l'action du mercure et des sels au minimum est lente, parce qu'il faut que les sels au minimum se changent en mercure et en sublimé corrosif :

$$Hg^2Cl = Hg + HgCl;$$

et que le mercure se transforme en sublimé sous l'influence des chlorures de l'économie.

2° Le sublimé corrosif fournit avec les matières albumineuses un composé, soluble dans les chlorures alcalins et dans l'albumine, qui peut traverser l'économie sans se précipiter; de sorte que c'est vraisemblablement à l'état de cette combinaison triple que se résout toujours le mercure, à quelque état qu'il ait été administré.

MERCURE MÉTALLIQUE.

$Hg = 100.$

217. **État naturel, extraction.** — Ce métal se trouve ordinairement à l'état de sulfure (*cinabre*) et quelquefois à l'état natif.

Les principales exploitations sont à Idria en Illyrie, à Almaden en Espagne, dans le duché des Deux-Ponts, et en Californie. Le principe de la métallurgie est très-simple : il consiste en un simple grillage au rouge dans un courant d'air. Il se forme de

l'acide sulfureux et du mercure; le mercure est condensé dans une série d'allonges ou de chambres disposées entre le four et la cheminée, et l'acide sulfureux s'échappe par celle-ci.

Propriétés. — Le mercure est le seul métal, liquide à la température ordinaire, qui soit connu. Il se solidifie à — 40° en octaèdres réguliers. Sa densité est de 13,59 à 0°. La densité de sa vapeur est 6,97. Il bout à 358°. Il émet des vapeurs à la température ordinaire; car une feuille d'or, suspendue dans un flacon renfermant du mercure; blanchit en s'amalgamant.

Le mercure se ternit à l'air par la formation d'une pellicule grisâtre qui tache les doigts et qui donne au métal la propriété de s'étaler en gouttes allongées au lieu de former des gouttes arrondies.

Ce métal se change vers 300° en oxyde rouge HgO, et cet oxyde se détruit vers 400°. Cette double action est devenue, entre les mains de Lavoisier, le fondement de la chimie. Le soufre s'unit à ce métal avec explosion. Le chlore ne peut être recueilli sur le mercure, tant ces deux corps ont de tendance à s'unir. Il forme directement des amalgames avec tous les métaux, sauf le fer et le platine; le tain des glaces est un amalgame d'étain.

L'acide nitrique l'attaque à froid en dégageant du bioxyde d'azote. L'acide sulfurique ne réagit sur lui qu'à la température de l'ébullition. L'acide chlorhydrique est sans action sur lui.

D'ordinaire on purifie le mercure en le distillant, mais c'est un assez mauvais moyen parce que les métaux étrangers sont entraînés mécaniquement. Le mieux est de l'agiter soit avec de l'acide sulfurique concentré, soit avec de l'acide azotique très-dilué, et de le distiller dans de la vapeur d'eau surchauffée. Quand il ne contient que de la poussière ou de l'oxyde, on le filtre à travers un entonnoir très-effilé qui laisse écouler le mercure seul.

Emploi médical. — Le mercure métallique produit des effets lents, mais certains, et il ne fatigue pas le malade.

On l'emploie, mêlé au sucre, à la gomme, au miel, etc. (*mercure saccharin, tablettes mercurielles, mercure gommeux, pilules de Belloste*); mêlé à l'axonge (*pommades mercurielle simple et double, pilules de Lagneau*, de *Sédillot*); mêlé au cérat, à l'emplâtre et à diverses résines (*emplâtre de Vigo*). L'eau qui a bouilli avec du mercure en contient de petites quantités et s'emploie comme vermifuge.

OXYDES DE MERCURE.

On connaît les deux oxydes,

Hg^2O..... sous-oxyde appelé souvent protoxyde,
HgO..... protoxyde » » bioxyde.

218. **Sous-oxyde**, $Hg^2O = 208$. — Cet oxyde forme des sels définis. Lorsqu'on essaye de le précipiter de ces sels, il se sépare, au sein de l'eau elle-même, et à froid, en mercure et en oxyde HgO :

$$Hg^2O, AzO^5 + KO = Hg^2O + KO, AzO^5.$$

Protoxyde, $HgO = 108$. — On prépare cet oxyde sous forme d'une poudre rouge, appelée le *précipité rouge*, en oxydant le mercure par l'acide nitrique et en calcinant le nitrate vers 300°. Prenez :

Mercure pur.....	1000 grammes.
Acide nitrique à 1,42.....	750
Eau distillée.....	250

Introduisez le mercure dans un matras à fond plat, versez-y l'acide et l'eau, et placez le matras sur un bain de sable tiède jusqu'à ce que le métal soit entièrement dissous.

Augmentez alors graduellement la chaleur pour vaporiser le liquide. Quand le nitrate de mercure sera desséché, élevez la température pour le décomposer. Maintenez l'action de la chaleur assez longtemps pour que la décomposition soit complète, et pour qu'on ne voie plus se dégager de vapeurs nitreuses. Laissez refroidir lentement; enlevez l'oxyde, qui est d'un beau rouge orangé, et conservez-le dans un flacon fermé, à l'abri de la lumière.

Lorsqu'on élève trop la température ou qu'on prolonge trop l'action de la chaleur, l'oxyde se trouve décomposé en oxygène et en mercure. Au contraire, lorsqu'on ne chauffe pas suffisamment, on obtient un oxyde mélangé de sous-nitrate de mercure. Ce second inconvénient doit être évité plus soigneusement encore que le premier.

Lorsqu'on prépare l'oxyde de mercure par voie humide en précipitant un sel de deutoxyde par la potasse, on obtient un oxyde de couleur jaune, qui a la même composition que le précédent, mais qui en diffère sous plusieurs rapports. Ainsi, il est attaqué par le chlore avec plus de facilité. Il se combine à

froid avec l'acide oxalique, tandis que l'oxyde rouge n'est pas attaqué par cet acide; de même il s'unit facilement à l'ammoniaque, tandis que l'oxyde rouge ne s'y combine qu'avec une lenteur extrême. A défaut d'indication spéciale, c'est toujours l'oxyde rouge qui doit être donné (*Codex*).

L'oxyde jaune, agité avec de l'ammoniaque, fournit une poudre verdâtre, dont la formule est :

$$Az H^2 Hg\ 3\ Hg O + 3 H O,$$

qui constitue une base énergique, car elle se carbonate dans l'air, et elle fournit des sels cristallisables avec les divers acides.

L'oxyde de mercure pur est complétement volatil; s'il était mêlé d'ocre, de brique, de minium, ces matières resteraient sans se sublimer.

Les principales préparations, dont l'oxyde de mercure est la base, sont les pommades de *précipité rouge* ou *de Lyon*, de *Régent*, etc., qui sont fort employées contre l'inflammation chronique des paupières, et l'eau *phagédénique*, usitée pour laver les ulcères.

SELS DE MERCURE.

219. Sels au minimum. — Le principal est l'azotate,

$$3 Hg^2 O, 2 Az O^5 + 3 H O = 759.$$

Pesez :

Mercure.....	1000	grammes.
Acide nitrique officinal à 1,42.....	750	»
Eau distillée.....	250	»

Introduisez le mercure dans un grand matras à fond plat, et versez-y l'acide et l'eau préalablement mélangés. Abandonnez l'opération à elle-même dans un lieu frais, au bout de vingt-quatre heures vous trouverez dans la liqueur de gros cristaux incolores. Recueillez-les avec soin, placez-les dans un entonnoir de verre, et lavez-les avec un peu d'acide nitrique étendu pour enlever l'eau mère dont ils sont imprégnés (*Codex*).

Ces cristaux sont constitués par un nitrate basique de sous-oxyde de mercure. Ils précipitent en blanc par l'addition de l'eau, et se dissolvent au contraire dans l'eau acidulée par l'acide nitrique.

Lorsqu'on ajoute de l'eau chaude à ces cristaux, ils se changent en une poudre jaune, qu'on nomme le *turbith nitreux*.

Ce sel sert de base à la préparation du *mercure soluble Hahnemann*. Cette matière, complexe et variable dans sa co position, s'obtient en triturant les cristaux de l'azotate, d un mortier, avec de l'eau aiguisée d'acide azotique jus dissolution complète du sel. On verse alors dans ce liquid l'ammoniaque étendue de 30 à 40 fois son poids d'eau jusqu' que le précipité n'ait plus une teinte foncée ; on sépare rap ment le précipité, on le lave, et on le dessèche à une temp ture modérée.

La composition de ce corps donne des nombres qui s' gnent peu de ceux auxquels conduit la formule, Az H^3 2 H Az O^5.

Emploi médical. — Cet azotate de mercure est emp comme caustique. Il ne produit pas de salivation, parce qu' transforme lentement en sublimé. Le mercure d'Hahnem est inusité.

220. **Sels au maximum.** — On emploie en pharmacie nitrate acide, produit avec

Mercure.....	100	grammes.
Acide nitrique officinal à 1,42.....	150	»
Eau distillée.....	50	»

On fait dissoudre le mercure dans l'acide nitrique et dans l préalablement mélangés, et on évapore la solution jusqu' qu'elle soit réduite aux trois quarts de son poids, c'est-à- à 225 grammes. Le produit obtenu est un liquide visqueux.

La pommade *citrine* s'obtient en fondant de l'huile d'o et de l'axonge dans ce sel.

Sulfate de mercure, HgO, SO^3. — On chauffe au bain sable, dans une capsule de porcelaine, 60 grammes de mer avec 80 grammes d'acide sulfurique à 1,84. Le mercure se tr forme en une poudre blanche, qu'on dessèche complétement qui constitue le sulfate HgO, SO^3.

Il est blanc, soluble dans 2000 fois son poids d'eau.

Ce sulfate, réduit en poudre fine, traité par 15 fois son p d'eau bouillante, fournit par l'agitation une poudre jaune, qui le *turbith minéral*, dont la formule est 3HgO, SO^3. Ce sel est u à l'extérieur pour le traitement des ulcères vénériens.

Le turbith n'est beau qu'à la condition que ce sel ne renfer pas du sulfate de sous-oxyde. On reconnaîtrait ce dernier e jetant ce sel dans une solution bouillante de chlorure de so dium : il se forme alors un précipité de calomel HgCl.

Sulfures de mercure. — *Éthiops minéral.* On triture 1 p. de ercure et 2 p. de fleur de soufre lavée jusqu'à ce que le mer- re soit éteint et que la poudre ait une teinte noire uniforme. ***Cinabre.*** — En distillant l'éthiops on obtient un sublimé, ge violacé, qui est identique au cinabre naturel.

Le ***vermillon*** est du sulfure de mercure, d'un beau rouge, l'on obtient en agitant pendant plusieurs heures vers 60° mélange de

Mercure.....	300,
Soufre.....	114,
Potasse.....	75,
Eau.....	400.

PROTOCHLORURE DE MERCURE.

SYNONYMES : bichlorure de mercure, sublimé corrosif.

$HgCl = 135,5.$

221. **Préparation.** — On pulvérise séparément

Sulfate de protoxyde.....	500	grammes.
Chlorure de sodium décrépité.....	500	»
Bioxyde de manganèse.....	50	»

)n en remplit au tiers des matras, à fond plat, qu'on entoure sable jusqu'au col, on chauffe faiblement tant qu'il se dé- ge de la vapeur d'eau, et à ce moment on découvre les vases à itié.

)n recouvre alors les matras d'une petite capsule, et on les uffe plus fortement, en ayant soin de régler le feu de façon e le chlorure ne s'échappe pas en vapeur. Lorsque la subli- tion paraît terminée, on recouvre les matras de sable chaud, on les laisse refroidir très-lentement :

$$HgO, SO^3 + NaCl = NaO, SO^3 + HgCl.$$

Ce sel est blanc, cristallisé, d'une saveur âcre. Sa densité est 5, la densité de sa vapeur est 9,42. Il fond à 260°, et il bout vers 0°.

100 p. d'eau à 10° dissolvent 6,50 p. de ce sel,
» » 100° » 54,00 » »

Il est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther, et ce dernier iquide l'enlève à l'eau.

Les *corps réducteurs, tels que* l'alcool, le sucre, le protochlo-

rure d'étain, le ramènent à l'état métallique. Il n'est pas détruit par les acides minéraux.

Il se combine aux chlorures alcalins pour donner des chlorures doubles, très-dangereux parce qu'ils sont très-solubles. Le plus connu est le sel ammoniacal, appelé *sel alembroth*, qu'on prépare par le simple mélange des deux chlorures à poids égaux.

Lorsqu'on verse de la potasse, de la soude ou les carbonates de ces bases dans une solution de sublimé, il se forme des oxychlorures rouges, violacés ou gris. L'ammoniaque fournit dans les mêmes conditions un dépôt blanc, formé par des chloramidures de mercure qui sont désignés sous le nom de *précipités blancs* : si l'ammoniaque est en excès il a pour formule $HgCl, AzH^2Hg$, et, au contraire, lorsque le bichlorure prédomine, le précipité est le chlorure de la base ammonio-mercurique

$$AzH^2Hg, 3\,HgCl.$$

Le sublimé corrosif coagule les matières albumineuses et les rend imputrescibles. Les bois injectés de sublimé se conservent en présence de l'humidité ; comme ce sel est un poison énergique, ces bois sont préservés des atteintes des insectes.

Emploi médical. — Les préparations qui contiennent du sublimé corrosif sont extrêmement nombreuses. La principale est la liqueur de *Van-Swieten*. Pour l'obtenir on dissout 1 gramme de sublimé dans 100 grammes d'alcool, et on y ajoute ensuite 900 grammes d'eau ; c'est donc une solution au millième.

On ne saurait trop insister sur ce fait que le sublimé n'a pas, à poids égal, la même activité dans ses diverses préparations Dans la liqueur de Van Swieten il a son activité propre ; cette action s'accroît si on ajoute des chlorures au sublimé, et surtout des cyanures ; elle est singulièrement atténuée par son mélange avec des substances extractives, et surtout avec des matières albumineuses. M. Mialhe, s'appuyant sur cette théorie, propose d'administrer ce sel sous forme d'une liqueur qui offre à l'assimilation ce corps dans l'état où tous les composés mercuriels sont ramenés naturellement dans l'organisme.

On pèse

Eau distillée.....	500 gr
Sel marin.....	1
Sel ammoniac.....	1
Blanc d'œuf..... n°	1
Sublimé corrosif.....	0,50

On bat le blanc d'œuf dans l'eau distillée, on filtre, on dissout les trois sels, et on filtre de nouveau.

SOUS-CHLORURE DE MERCURE.

SYNONYMES : protochlorure de mercure, calomel, sublimé doux, mercure doux.

$$Hg^2Cl = 235{,}5.$$

222. Ce sel se prépare généralement par sublimation. On broie dans un mortier en porcelaine

400 grammes de sublimé corrosif,

humectés légèrement avec de l'eau, puis on y ajoute

300 grammes de mercure,

et on triture le mélange jusqu'à l'extinction complète du métal. La masse est séchée à l'étuve, et placée dans un matras que l'on remplit à moitié. On place ce vase dans un bain de sable, et on sublime à une douce chaleur.

La matière est en cristaux. On la pulvérise et on la lave pour enlever le sublimé corrosif qui peut avoir échappé à la réaction.

Calomel à la vapeur. — On introduit le calomel en fragments dans un tube en terre recouvert d'un lut argileux; on place ce tube sur un fourneau long, et on fait pénétrer son extrémité ouverte dans un grand vase en grès, par un orifice circulaire percé vers les deux tiers de la hauteur de ce récipient. On joint les deux vases avec du lut, puis on colle avec du papier le couvercle sur la fontaine, après avoir pratiqué une petite ouverture dans ce couvercle pour la sortie de l'air.

Le récipient doit être rapproché du fourneau. On chauffe au rouge sombre le tube en portant le feu d'abord autour de la partie la plus voisine du récipient; on laisse refroidir, on recueille le calomel, et on le lave tant que l'eau se colore au contact de l'hydrogène sulfuré.

Précipité blanc. — Le calomel, étant insoluble, peut être préparé par double décomposition; cette préparation est peu usitée en pharmacie. On dissout dans l'eau les cristaux de nitrate de sous-oxyde de mercure, et on y verse un léger excès d'acide chlorhydrique. On lave et on dessèche le précipité, qui est improprement nommé quelquefois *précipité blanc* : cette dénomina-

tion est dangereuse, parce qu'elle peut le faire confondre avec le chloramidure de mercure (221).

Le calomel est blanc, cristallisable dans le système tétragonal, sans saveur et sans odeur, insoluble. Il est moins volatil que le sublimé. La lumière le décompose, en le noircissant, par suite de la formation de mercure métallique :

$$Hg^2Cl = HgCl + Hg.$$

On doit, par suite, le conserver dans des flacons en verre noir.

L'acide chlorhydrique et les chlorures amènent cette transformation d'une manière plus rapide. Le chlore le change en sublimé corrosif. L'ammoniaque le transforme en un précipité grisâtre, dont la formule se rapproche de :

$$AzH^2Hg, Hg^2Cl.$$

IODURES DE MERCURE.

223. On en connaît deux; leurs formules correspondent à celles des oxydes et des chlorures.

Sous-iodure, $Hg^2I = 327$. — On broie dans un mortier en porcelaine 60 gr. d'iode, et 100 gr. de mercure avec assez d'alcool pour que le mélange forme une pâte coulante, jusqu'à ce que le mercure soit complétement éteint, puis on lave ce produit à l'alcool bouillant.

On doit mélanger l'iode et le mercure avec une certaine lenteur, et tenir la masse toujours humectée d'alcool, afin qu'il n'y ait pas d'échauffement du produit.

Le sous-iodure est verdâtre, volatil, insoluble dans l'alcool et dans l'eau, décomposable à la lumière en mercure et en protoiodure.

Emploi médical. — Cet iodure est un médicament très-actif, dont on fait un grand usage aujourd'hui pour le traitement des accidents primitifs et secondaires de la syphilis.

On l'emploie surtout en pilules, auxquelles il convient d'ajouter de l'extrait d'opium pour empêcher la salivation.

Protoiodure, $HgI = 227$. — On fait dissoudre isolément 100 grammes d'iodure de potassium et 80 grammes de bichlorure de mercure dans une forte quantité d'eau distillée, et on mélange les deux liqueurs. On lave le dépôt, qui est d'un rouge magnifique, et on le sèche.

L'iodure est d'un beau rouge, à la condition que l'on opère en présence d'un léger excès d'iodure de potassium. Il ne faudrait

pas en employer beaucoup, car il redissoudrait l'iodure de mercure, lequel est, d'ailleurs, soluble aussi dans un excès du sel mercuriel.

Ce sel, moins usité que le précédent, pourrait servir aux mêmes usages.

CYANURE DE MERCURE.

$Hg\,Cy = 126.$

224. On le prépare en faisant bouillir 3 p. d'oxyde rouge de mercure et 4 p. de bleu de Prusse avec 40 p. d'eau distillée jusqu'à ce que le mélange ait acquis une teinte brune, on filtre, on évapore jusqu'à ce qu'une légère pellicule apparaisse à la surface, et on laisse cristalliser.

Il se prépare mieux encore en faisant bouillir

15 p. d'eau distillée,
2 p. de cyanure jaune,
3 p. de sulfate de protoxyde de mercure.

Ce sel cristallise en prismes du système tétragonal, beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid.

Le cyanogène et le mercure sont unis avec une telle énergie dans ce corps qu'il n'est pas décomposé par la potasse elle-même. C'est un agent toxique énergique, et il ne faut jamais administrer du calomel dans un looch, car la tendance à l'union du cyagène et du mercure est si forte que le cyanure de mercure prendrait naissance.

Caractères des sels de mercure. — Ces sels sont acides au tournesol, volatils ou décomposables par le feu. Du cuivre, placé dans un sel de mercure, blanchit aussitôt par le dépôt de ce métal. Ces sels, calcinés avec de la potasse ou de la chaux, dégagent du mercure, que l'on peut recueillir et doser directement.

Réactifs.	*Sels au minimum.*	*Sels au maximum.*
Potasse.	Précipité noirâtre ($Hg\,O + Hg$).	Précipité jaune ($Hg\,O$).
Ammoniaque.	Idem.	Précipité blanc renfermant du mercure et de l'ammoniaque.
Acide chlorhydrique et chlorures.	Précipité blanc ($Hg^2\,Cl$), noircissant en présence de l'ammoniaque.	Pas de précipité.

Réactifs.	*Sels au minimum.*	*Sels au maximum.*
Iodures alcalins.	Précipité verdâtre.	Précipité orangé, puis rouge, soluble dans l'un et l'autre réactif.
Acide sulfhydrique.	Précipité noir insoluble dans les sulfures alcalins.	Précipité gris, jaunissant, puis rougissant, enfin précipité noir (HgS), insoluble dans les sulfures alcalins.

225. **Empoisonnements par les composés mercuriels.** — Le type est l'empoisonnement par le sublimé, corps en lequel paraissent se changer dans l'économie tous les mercuriaux. 15 à 50 centigrammes de sublimé sont mortels.

Les empoisonnements volontaires ont lieu par des solutions aqueuses ou alcooliques de sublimé. Les intoxications par imprudence ont lieu, par erreur, ou par l'usage trop longtemps prolongé de préparations mercurielles, ou encore par l'association dangereuse de deux médicaments, non dangereux isolément (*looch et calomel, calomel et chlorures alcalins*, par exemple).

Le mercure est un poison hyposthénisant (95).

L'empoisonnement aigu débute par une sensation de brûlure à l'épigastre, une saveur métallique, des vomissements et des évacuations alvines bilieuses. L'haleine devient fétide, une salivation continuelle se produit, le pouls est petit, l'urine rare, des syncopes se déclarent, la sensation disparaît dans la moitié inférieure du corps, et la mort peut en résulter après vingt à trente heures.

Le plus souvent l'action est moins énergique; après les premiers symptômes une certaine rémission a lieu, mais les accidents reparaissent, et un état d'affaissement général envahit le malade qui meurt, sans convulsions, après une ou deux semaines.

Les parois de la bouche sont tuméfiées, tout le conduit œsophagien est enflammé, l'estomac est contracté, et ses parois rougies. Le mercure se comporte donc, à un certain degré, comme un poison corrosif.

Si un traitement a lieu dès les premiers symptômes, la mort peut être évitée. Parmi les principaux antidotes nous citerons :

Le fer divisé qui précipite le mercure de la solution de ses sels;

Les eaux sulfureuses et les sulfures alcalins à petite dose; mais, pour le mercure comme pour le cuivre, ces sels sont oxydés dans la circulation, et forment des sulfates;

ARGENT ET COMPOSES.

Nous avons donné les raisons qui, dans une classification rationnelle, devraient faire placer l'argent à côté des métaux alcalins (122).

Le nitrate d'argent est, à peu près, le seul composé de l'argent usité en médecine.

ARGENT MÉTALLIQUE.

Ag = 108.

227. **État naturel. Extraction.** — On rencontre dans la nature l'argent natif, le chlorure, le bromure, l'iodure de ce métal, et surtout son sulfure libre ou associé aux sulfures d'arsenic, d'antimoine, etc. Les principales exploitations sont en Saxe, et dans diverses parties de l'Amérique. Cette extraction est longue, elle repose sur les principes suivants. On commence par transformer l'argent en chlorure au moyen du chlorure de sodium. On réduit ce chlorure par le fer (Saxe), par le mercure (Amérique). On dissout l'argent réduit, au moyen du mercure, et enfin on distille l'amalgame pour séparer l'argent du mercure qui sert à d'autres opérations.

Une grande quantité d'argent est retirée aujourd'hui des plombs et des cuivres argentifères. Si le plomb renferme moins de 1/6000 d'argent, on le *pattinsonne*. Cette opération repose sur le principe suivant : quand on laisse refroidir lentement un plomb argentifère, les cristaux, qui se déposent d'abord, sont formés de plomb presque pur, de sorte qu'en les enlevant on enrichit le bain en argent.

Si le plomb renferme plus de 1/6000 d'argent, on le coupelle, c'est-à-dire, on le chauffe fortement à l'air dans un four à réverbère sur une sole marneuse.

Le plomb s'oxyde et fournit de la litharge qui surnage le plomb fondu (*fig.* 94). On fait des entailles, dans la sole, au niveau de l'oxyde qui s'écoule par ces entailles hors du four. Quant à l'argent, il reste inoxydé sur la sole, appelée *coupelle*, après que tout le plomb s'en est écoulé sous forme de litharge.

Pour retirer l'argent des cuivres argentifères on fond ceux-ci avec un poids de plomb tel que le cuivre et le plomb soient environ à équivalents égaux, et on coule cet alliage en disques que l'on chauffe sur des plaques de fonte à une température

un peu inférieure à celle de la fusion de l'alliage. Il s'écoule un plomb cuivreux qui entraîne tout l'argent, et il reste sur les plaques de fonte du cuivre plombeux non argentifère.

Fig. 94.

228. **Propriétés.** — L'argent est un métal d'un blanc pur, bon conducteur, le plus malléable et le plus ductile de tous après l'or. Sa densité est 10,3. L'argent fond vers 1000°. Ce métal, maintenu en fusion à l'air, absorbe de l'oxygène; la quantité dissoute peut atteindre jusqu'à 22 fois le volume de l'argent. Il ne se produit qu'une dissolution de l'oxygène dans l'argent, car ce gaz se dégage au moment de la solidification du métal. Si cette solidification est brusque, le gaz s'échappe avec violence, et il peut y avoir une certaine quantité d'argent projeté; le bouton, au lieu d'être lisse et arrondi, est rugueux et recouvert de végétations : on exprime l'état de cet argent en disant qu'il a *roché*.

L'argent émet des vapeurs sensibles à une haute température.

L'argent ne s'oxyde pas dans l'air ni dans l'oxygène ordinaire; l'ozone le noircit en l'oxydant. Le gaz sulfhydrique le noircit en présence de l'humidité : c'est donc un métal attaquable dans l'air atmosphérique.

Le chlore et le soufre réagissent sur lui à une température qui n'est pas extrêmement haute.

L'acide nitrique le change en nitrate à 50° ou 60°. L'acide

sulfurique ne l'attaque que s'il est concentré et bouillant. L'acide chlorhydrique est sans action sur lui.

La potasse et la soude en fusion ne l'attaquent pas.

On le prépare généralement avec le chlorure d'argent, résidu ordinaire des laboratoires ou des ateliers photographiques. On fond ce chlorure avec son poids de potasse caustique, on laisse refroidir le creuset, et on le casse pour en retirer le culot d'argent.

OXYDE ET SELS D'ARGENT.

Protoxyde, $AgO = 116$. — C'est le seul oxyde bien déterminé. On le prépare en versant une solution de potasse ou de chaux dans un sel d'argent, et on lave le précipité brun tant que l'eau coule alcaline.

Ce corps doit être conservé à l'abri de l'air, car il absorbe l'acide carbonique; c'est, en effet, une base plus forte que les oxydes précédents, elle doit être placée à côté de la chaux et de la magnésie.

Sa stabilité est faible; une température peu élevée, la lumière même, le détruisent.

Si on en humecte quelques centigrammes avec de l'ammoniaque, et qu'on dessèche le mélange à la température ordinaire, on obtient une poudre noire, appelée l'*ammoniure d'argent*, qui détone par le simple frôlement des barbes d'une plume. Ce corps renferme de l'azote, de l'hydrogène et de l'argent.

229. **Nitrate d'argent**, $AgO, AzO^5 = 170$. — C'est la *pierre infernale des médecins*. Pour le préparer on chauffe légèrement au bain de sable dans un matras, ou dans une capsule

500	grammes	d'argent fin,
690	»	d'acide nitrique officinal à 1,42,
310	»	d'eau distillée.

L'argent se dissout avec un dégagement abondant de vapeurs nitreuses, aussi doit-on se placer sous une bonne cheminée. La liqueur abandonne des cristaux par le refroidissement; on évapore les eaux-mères et on obtient une nouvelle cristallisation qu'on réunit à la première. Ces cristaux sont mis à égoutter sur un entonnoir, et lavés une ou deux fois avec un peu d'eau distillée pour les débarrasser de l'acide nitrique, puis ils sont séchés à une température peu élevée.

La pierre infernale (*nitrate d'argent fondu*) se prépare en faisant fondre le sel cristallisé dans un creuset d'argent ou de platine, et le coulant dans une lingotière légèrement graissée et chauffée.

Il est bon de chauffer le nitrate à une température notable-

ment plus élevée que son point de fusion, et de le maintenir quelque temps en fusion avant de le couler. Sans cette précaution les bâtons sont gris et fragiles, tandis que, si l'on a chauffé quelque temps, ils sont noirs par suite de la réduction d'un peu d'argent, et beaucoup plus solides.

Souvent on n'a à sa disposition, pour faire le nitrate d'argent, que de l'argent du commerce ou de l'argent de monnaie qui contiennent l'un et l'autre du cuivre. Dans ce cas on dissout le métal dans l'acide nitrique, on évapore à sec la solution qui renferme les deux nitrates et qui est bleue par suite de la présence de ce dernier sel, et on fond ces nitrates au rouge sombre jusqu'à ce qu'une goutte du liquide, prise avec un agitateur en verre et plongée dans de l'eau ammoniacale, ne la colore plus en bleu.

L'action de la chaleur ne fait que fondre le nitrate d'argent tandis qu'elle transforme le sel de cuivre en composés nitreux qui se dégagent, et en oxyde de cuivre qui est insoluble. On reprend par l'eau, on filtre, et l'on a une dissolution parfaitement incolore de nitrate d'argent.

Il ne faudrait pas chauffer trop fortement le mélange, car on arriverait à décomposer le sel d'argent lui-même ; aussi convient-il de mettre le précipité d'oxyde de cuivre dans les résidus d'argent du laboratoire.

Le nitrate d'argent cristallise en lames rhomboïdales anhydres. Il noircit à la lumière en présence des matières organiques; il teint la peau en violet, puis en noir.

L'eau froide en dissout son propre poids, cette solution est neutre au tournesol. Il se détruit au-dessus du rouge en composés nitreux et en argent métallique.

Emploi en thérapeutique. — C'est un corps vénéneux comme les autres sels d'argent. C'est un des caustiques les plus efficaces et les plus employés. On se sert, soit des cylindres de pierre infernale, soit de solutions contenant des quantités variables, quelquefois très-fortes, de ce sel.

CHLORURE D'ARGENT.

$AgCl = 143,5.$

Ce composé se produit toutes les fois qu'on ajoute un chlorure soluble à un sel d'argent. C'est à l'état de chlorure qu'on amène les résidus d'argent dans les laboratoires.

Il se présente sous forme d'un précipité blanc, caillebotté, devenant violet, puis noir à la lumière, insoluble dans l'eau et dans les acides, soluble dans l'hyposulfite de soude et dans l'ammoniaque.

Ce chlorure fond vers 400° et donne un liquide huileux qui, en se solidifiant, prend l'apparence de la corne (*argent corné*).

L'hydrogène libre le réduit à une température peu élevée. La production d'argent a lieu, même à la température ordinaire, si l'on précipite du chlorure d'argent dans un verre contenant du zinc et de l'eau acide.

Caractères des sels d'argent. — Incolores, vénéneux.

Potasse, soude. Précipité brun olive d'oxyde insoluble.

Acide chlorhydrique et chlorures solubles. Précipité blanc, en caillots, altérable à la lumière, soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude, insoluble dans les acides.

Acide sulfhydrique. Précipité noir, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Phosphates ordinaires. Précipité jaune.

ALLIAGES D'ARGENT.

L'argent est trop mou pour qu'il puisse servir à faire des monnaies, des médailles et de la vaisselle ; le frottement en amènerait une usure trop rapide. On l'unit au cuivre pour ces divers usages.

	Argent.	Cuivre.
Médailles, vaisselle	950	50
Monnaie de 5 francs	900	100
» divisionnaire	835	165
Bijoux	800	200

L'essai des alliages d'argent se fait, soit par voie sèche (*coupellation*), soit par voie humide en dosant l'argent à l'état de chlorure.

OR ET COMPOSÉS.

OR MÉTALLIQUE.

Au = 98,2.

230. **État naturel. Extraction.** — L'or se rencontre, à l'état natif, dans des sables charriés par les eaux, ou dans des roches. Son extraction repose sur sa densité considérable : on broie les roches et on lave les sables. On amalgame ensuite les parties denses pour séparer le platine et divers minéraux qui ne se dissolvent pas dans le mercure, et on distille l'amalgame d'or. L'or reste comme résidu, et le mercure distillé sert à des opérations suivantes.

L'or qui arrive des mines est souvent mélangé d'argent et de cuivre. Pour le retirer de ce mélange (*affinage*) on attaque l'alliage, réduit en grenaille, par de l'acide sulfurique concentré, et

bouillant, qui dissout l'argent et le cuivre en dégageant de l'acide sulfureux. On décante cette solution et on lave le dépôt d'or. On précipite l'argent de la solution mixte de sulfate d'argent et de cuivre en introduisant des lames de cuivre dans la liqueur. On lave l'argent précipité, et on évapore la solution pour obtenir le sulfate de cuivre en cristaux.

Pour préparer l'or à l'état de pureté, au moyen de l'or du commerce, on dissout ce métal dans l'eau régale, et l'on évapore la liqueur à siccité. On reprend le résidu par de l'eau qui dissout l'or, et laisse l'argent à l'état de chlorure d'argent insoluble; on filtre, et l'on fait bouillir la liqueur avec un agent réducteur : l'acide arsénieux réussit très-bien; on pourrait lui substituer le protochlorure d'antimoine, le sulfate de protoxyde de fer, l'acide oxalique. Lorsque l'or s'est précipité dans le fond du matras, on le lave, on le sèche et on le fond avec un mélange de borax et de nitre.

Propriétés. — L'or est le type des métaux précieux, car aucun des principes de l'air ne réagit sur lui. C'est le plus ductile et le plus malléable de tous les métaux; avec 1 gramme d'or on peut obtenir un fil qui ait 3 kilomètres de longueur; en battant des lames d'or entre des feuilles de baudruche (*batteurs d'or*), on obtient des feuilles dont 13000 ont l'épaisseur d'un millimètre.

La couleur ordinaire de l'or est jaune. La lumière qui a passé à travers les feuilles d'or extrêmement minces, dont nous venons de parler, possède une teinte verte.

Sa densité est 19,50. Il fond vers 1050°, il émet des vapeurs dans la flamme du chalumeau oxyhydrique.

Le chlore et le brome le dissolvent; l'arsenic, le phosphore, le percent. Le mercure le dissout. Les acides simples sont sans action sur lui, mais l'eau régale l'attaque en raison du chlore qu'elle dégage.

Les alcalis ne réagissent pas sur l'or.

Oxydes, chlorures d'or. — On connaît les composés

$$Au^2O \ldots\ldots Au^2O^3,$$
$$Au^2Cl \ldots\ldots Au^2Cl^3.$$

Le perchlorure Au^2Cl^3 est seul usité, il sert comme réactif dans les laboratoires. Pour le préparer on dissout l'or dans l'eau régale, on évapore à sec et l'on reprend par l'eau; ce liquide constitue la solution de chlorure d'or. Ce sel calciné donne d'abord une poudre jaunâtre qui est le chlorure Au^2Cl, puis de l'or métallique. Le perchlorure d'or dissous, agité avec de l'éther, cède à ce dernier une certaine quantité de son sel : cette liqueur aurifère éthérée était appelée autrefois l'or potable.

Ce chlorure s'unit aux chlorures basiques alcalins pour former des chlorosels cristallisés.

Il sert à préparer l'oxyde Au^2O^3. A cet effet on fait bouillir la solution d'or avec de la potasse dissoute : il se produit une dissolution d'aurate de potasse qui, traitée par de l'acide nitrique dilué ou par de l'acide acétique, fournit l'oxyde sous forme d'une poudre, marron, facilement réductible en oxyde, Au^2O, puis en métal.

On connaît sous le nom de *pourpre de Cassius* une matière renfermant de l'or, de l'étain et de l'oxygène, en combinaison mal définie, que l'on prépare au moyen de divers procédés, qui consistent tous à précipiter du chlorure d'or par un mélange de protochlorure et de bichlorure d'étain. Le pourpre de Cassius fournit sur le verre et sur la porcelaine de magnifiques couleurs violettes, roses et pourpres.

Caractères des sels d'or (*perchlorure*). — Solution jaune.

Protochlorure et bichlorure d'étain mélangés. Précipité de pourpre de Cassius.

Acide arsénieux, acide oxalique, protosulfate de fer. Précipité pulvérulent d'or métallique.

Acide sulfhydrique. Précipité noir soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

Ammoniaque. Précipité d'ammoniure d'or, jaune, détonant violemment vers 140 degrés.

Alliages d'or. — L'or est un métal trop mou pour qu'on puisse l'employer, à l'état de pureté, pour faire des bijoux, de la vaisselle ou des monnaies; ces objets seraient rapidement usés. On lui donne de la dureté en l'alliant au cuivre. Voici la composition des principaux alliages :

	Or.	Cuivre.
Médailles	916	84
Monnaies	900	100
Bijoux	920	80
	840	160
	750	250

PLATINE ET SES COMPOSÉS.

PLATINE MÉTALLIQUE.

Pt = 98,5.

231. **État naturel. Fabrication.** — Le platine se rencontre dans la nature à l'état métallique, mais il est mélangé à divers métaux. Cet ensemble constitue la mine de platine; les métaux qui s'y rencontrent, outre le platine, sont l'osmium, l'iridium, le palladium, le rhodium et le ruthenium.

La séparation de ces métaux est longue et pénible. On finit par isoler un chlorure double de platine et d'ammoniaque, cristallisé, dont la formule est

$$Pt\,Cl^2, Az\,H^4\,Cl.$$

En calcinant ce sel on obtient une masse grise spongieuse, friable, appelée la *mousse* ou l'*éponge* de platine. Autrefois, on fabriquait le platine, à l'état métallique, en comprimant cette mousse et en la martelant au rouge; puis on donnait à ces lames la forme d'un vase en les battant sur des mandrins en bois avec des marteaux en bois. Aujourd'hui, on introduit la mousse de platine dans un creuset en chaux recouvert d'un couvercle, on la fond au moyen du chalumeau oxyhydrique, et on coule le métal liquéfié. (MM. H. Deville et Debray).

On donne le nom de *noir de platine* à ce métal amené, à un état de division extrême, par la précipitation du chlorure de platine au moyen de la potasse dissoute dans un corps réducteur, l'alcool.

Propriétés. — Le platine est d'un blanc gris, sa densité est 21,15.

Il est mou comme le cuivre, très-ductile et très-tenace. Sa propriété la plus remarquable est la facilité avec laquelle il produit les réactions des corps sans subir d'altération; on exprime ce pouvoir, dont la cause est encore inconnue dans beaucoup de cas, en disant que ce corps agit par sa présence, qu'il a un pouvoir *catalytique* considérable. Le noir de platine possède cette propriété au suprême degré ; elle est très-développée dans la mousse de platine, et elle existe encore dans le platine laminé. Nous avons vu que, dans certaines circonstances, le platine agit en condensant les gaz, ce qui produit une chaleur suffisante pour déterminer la réaction.

Le platine est un métal précieux, car il n'est attaqué par aucun des principes de l'air. Le chlore et, par suite, l'eau régale le changent en chlorure $Pt\,Cl^2$. Le phosphore, l'arsenic, la silice mélangée au charbon, le perforent; les alcalis l'attaquent à chaud, aussi ne doit-on jamais fondre de la potasse ou de la soude dans un vase de platine.

Les vases en platine sont fort usités dans les laboratoires, parce que ce métal n'est attaqué par aucun acide.

Oxydes, chlorures d'or. — On connaît

les oxydes.... $Pt\,O$ ... $Pt\,O^2$,
les chlorures.. $Pt\,Cl$ ... $Pt\,Cl^2$.

Le chlorure $Pt\,Cl^2$ est le seul sel de platine usité ; il sert comme *réactif*. Pour le préparer on dissout le platine dans l'eau régale,

on évapore la liqueur à sec, et on reprend par l'eau. La solution est jaune brun; calcinée, elle fournit à 200° le chlorure Pt Cl, puis le platine métallique. En présence de la potasse il donne l'oxyde PtO^2, qui, calciné, donne l'autre oxyde, puis le platine métallique.

Caractères des sels de platine. — La solution de bichlorure de platine, agitée avec un sel de potasse ou d'ammoniaque, produit de petits cristaux jaunâtres, dont les formules sont,

$$Pt\,Cl^2, Az\,H^4\,Cl,$$
$$Pt\,Cl^2, K\,Cl.$$

Ces chlorosels sont utilisés pour doser l'ammoniaque et la potasse (158), (160).

Acide sulfhydrique. Précipité noir soluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

MÉTHODE POUR RECONNAITRE LA BASE D'UN SEL.

232. On essaie de dissoudre ce sel dans l'eau ou dans l'eau aiguisée d'acide azotique. Lorsque le sel reste insoluble, on le fond au rouge avec 4 ou 5 fois son poids de carbonate de soude, et on le traite par de l'eau acidulée.

1° On soumet alors cette solution à l'action de l'acide chlorhydrique; s'il y a précipité, le sel renferme du plomb, du mercure au minimum, ou de l'argent.

2° Lorsque la liqueur ne contient pas un des trois oxydes précédents, on y verse de l'acide sulfhydrique, et, dans le cas où il y a un précipité, on fait macérer celui-ci avec du sulfhydrate d'ammoniaque. Si le précipité formé ne se dissout pas, la liqueur renferme du bismuth, du mercure au maximum, ou même du plomb qui a échappé en partie à la précipitation par l'acide chlorhydrique.

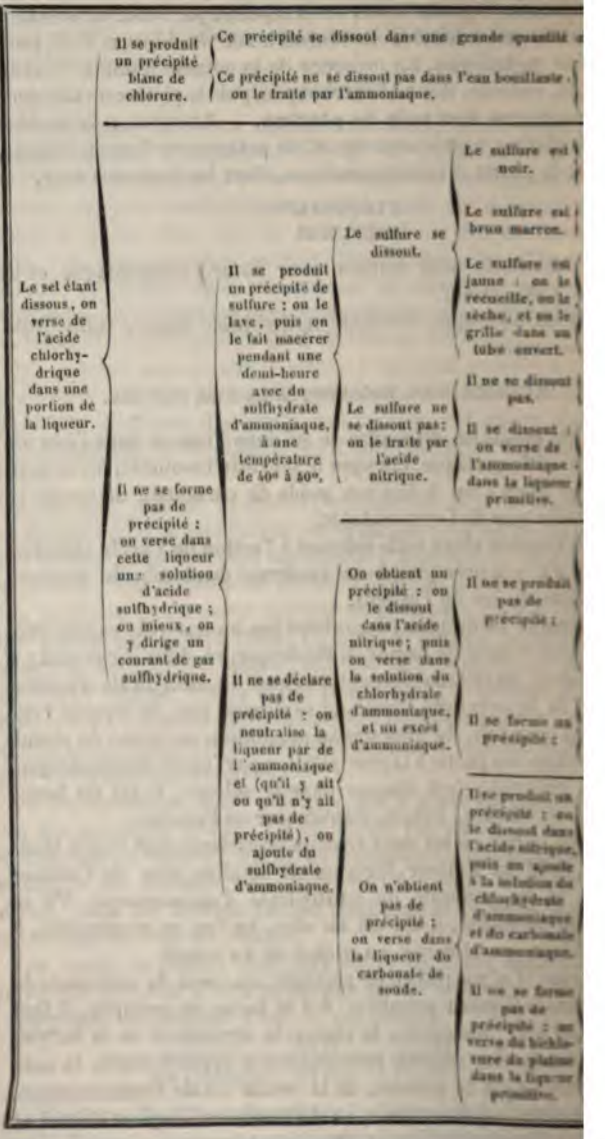
Si le précipité s'est dissous dans le sulfure, le sel est formé par l'or, le platine, l'étain, l'antimoine ou l'arsenic.

3° Dans le cas où les deux réactifs précédents sont restés inactifs, on rend la liqueur légèrement alcaline avec de l'ammoniaque, et on y ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque. S'il se forme un précipité, il est dû au zinc, au fer, au manganèse, à l'aluminium, au chrome, au nickel ou au cobalt.

4° Lorsqu'il n'y a pas eu de précipité, on verse du carbonate de soude dans la liqueur primitive. S'il se forme un précipité, il faut l'attribuer à la magnésie, la chaux, la strontiane ou la baryte.

5° Si aucun des réactifs précédents n'a produit dépôt, la matière renferme de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque.

Ces groupes une fois établis, on déterminera l'espèce du sel en faisant les réactions indiquées dans le tableau suivant.


Il se produit un précipité blanc de chlorure.
Ce précipité se dissout dans une grande quantité
Ce précipité ne se dissout pas dans l'eau bouillante ; on le traite par l'ammoniaque.
Le sel étant dissous, on verse de l'acide chlorhydrique dans une portion de la liqueur.
Il se produit un précipité de sulfure : on le lave, puis on le fait macérer pendant une demi-heure avec du sulfhydrate d'ammoniaque, à une température de 40° à 50°.
Le sulfure se dissout.
Le sulfure est noir.
Le sulfure est brun marron.
Le sulfure est jaune : on le recueille, on le sèche, et on le grille dans un tube ouvert.
Le sulfure ne se dissout pas : on le traite par l'acide nitrique.
Il ne se dissout pas.
Il se dissout : on verse de l'ammoniaque dans la liqueur primitive.
Il ne se forme pas de précipité : on verse dans cette liqueur une solution d'acide sulfhydrique ; ou mieux, on y dirige un courant de gaz sulfhydrique.
Il ne se déclare pas de précipité : on neutralise la liqueur par de l'ammoniaque et (qu'il y ait ou qu'il n'y ait pas de précipité), on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque.
On obtient un précipité : on le dissout dans l'acide nitrique ; puis on verse dans la solution du chlorhydrate d'ammoniaque, et un excès d'ammoniaque.
Il ne se produit pas de précipité :
Il se forme un précipité :
On n'obtient pas de précipité ; on verse dans la liqueur du carbonate de soude.
Il se produit un précipité : on le dissout dans l'acide nitrique, puis on ajoute à la solution du chlorhydrate d'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque.
Il ne se forme pas de précipité : on verse du bichlorure de platine dans la liqueur primitive.

e précipite en blanc les sulfates dissous.	*Sel de plomb*
. . . . .	*Sel d'argent.*
. . . . .	*Sel de mercure au minimum.*
en brun par le sulfate de protoxyde de fer.	*Sel d'or.*
en jaune par le chlorhydrate d'ammoniaque. . . .	*Sel de platine.*
en marron ou en pourpre par le chlorure d'or . .	*Sel d'étain au minimum.*
. . . . .	*Sel d'étain au maximum.*
la liqueur primitive, par l'appareil de Marsh, si le enic ou de l'antimoine.	*Composé d'arsenic ou d'antimoine.*
en rouge par l'iodure de potassium.	*Sel de mercure au maximum.*
précipité blanc; la liqueur primitive se trouble au rand excès d'eau.	*Sel de bismuth.*
liqueur d'un bleu intense; la liqueur primitive est	*Sel de cuivre.*
par le sulfhydrate d'ammoniaque	*Sel de nickel ou de cobalt.*
tive fournit avec la potasse un précipité blanc, so- excès d'alcali.	*Sel de zinc.*
tive donne avec la potasse un précipité blanc bru- insoluble dans un excès d'alcali.	*Sel de manganèse.*
. . . . .	*Sel de chrome.*
la rouille.	*Sel de fer.*
. . . . .	*Sel d'alumine.*
on en obtient un en ajoutant du phosphate de soude	*Sel de magnésie.*
pas de précipité. La liqueur primitive donne avec moniaque un précipité blanc insoluble dans l'acide	*Sel de chaux.*
précipité : on verse { On n'obtient pas de précipité.	*Sel de strontiane.*
fluosilicique dans { On obtient un précipité. . . .	*Sel de baryte.*
itive dégage des vapeurs alcalines quand on la le la potasse ou de la chaux.	*Sel d'ammoniaque.*
itive ne dégage pas de vapeurs alcalines quand on e de la potasse ou de la chaux	*Sel de potasse.*
. . . . .	Sel de soude.

MÉTHODE POUR RECONNAITRE L'ACIDE D'UN SEL.

Pour dissoudre le sel on le met en contact avec de l'eau froide, puis, avec de l'eau chaude, en excès, dans le cas où il ne se dissout que lentement. Si le sel reste insoluble, ce n'est pas un azotate, et alors on additionne l'eau d'acide azotique. S'il ne se dissout pas davantage, ce n'est pas un carbonate, et alors on l'attaque en le fondant dans un creuset de platine avec 4 ou 5 fois son poids de carbonate de soude fondu. L'acide forme alors un sel de soude qui se dissout dans l'eau bouillante.

1° Le sel étant dissous, on verse dans la liqueur une solution d'azotate de baryte; s'il se fait un précipité, l'acide est un des suivants :

Acide sulfurique, » fluorhydrique.	Le sel de baryte est insoluble dans l'eau et dans un excès d'acide azotique.
Acide carbonique, » sulfureux, » phosphorique, » borique, » silicique.	Le sel de baryte est insoluble dans l'eau, mais soluble dans un excès d'acide nitrique.

Nous avons donné, à l'étude de chacun de ces acides, les caractères auxquels on peut les reconnaître.

2° Lorsque la liqueur n'a pas fourni de précipité par l'azotate de baryte, on verse dans la liqueur primitive une solution d'azotate d'argent. S'il y a précipité, cette liqueur renferme un des acides suivants :

Acide chlorhydrique,
» bromhydrique,
» iodhydrique,
» sulfhydrique,
» cyanhydrique.

On reconnaîtra cet acide aux caractères donnés antérieurement.

Enfin, si la liqueur n'a pas donné de précipité par les réactifs précédents, on cherchera dans la matière la présence de

l'acide azotique
et de l'acide chlorique,

par les réactifs connus de ces corps.

CHIMIE ORGANIQUE.

GÉNÉRALITÉS.

233. On trouve dans la nature vivante une foule de substances qui possèdent une composition fixe, des propriétés constantes, qui ont, en un mot, tous les caractères des composés que l'on rencontre dans la nature morte; tels sont le sucre, la quinine, l'acide acétique. Ce sont, par conséquent, des espèces chimiques distinctes : on les nomme des *principes immédiats*. L'action des réactifs sur ces composés a permis aux chimistes de préparer une quantité beaucoup plus considérable de substances artificielles; de sorte qu'aujourd'hui le nombre des corps organiques est immense.

Toutes ces matières renferment du carbone. Les composés naturels ne contiennent qu'un petit nombre d'éléments. Ce sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote; quelquefois on y rencontre du soufre, du phosphore et certains métaux.

Les savants sont parvenus à faire pénétrer le plus grand nombre des corps simples dans les substances organiques; mais cependant la plupart des matières artificielles ne renferment que les quatre éléments dont nous avons cité les noms en premier lieu.

Si l'on distille de l'essence de térébenthine à l'abri de l'air et qu'on la force à passer dans un tube de porcelaine rouge, il reste du charbon dans ce vase, et il se dégage un gaz, qui est de l'hydrogène. Par conséquent, l'essence de térébenthine ne renferme que du carbone et de l'hydrogène : on dit que c'est un *hydrocarbure* ou un *carbure d'hydrogène*.

La décomposition de l'alcool ou du sucre fournit du carbone et de l'eau; donc ces corps sont formés des trois éléments, carbone, hydrogène et oxygène.

Détruisez par la chaleur du blanc d'œuf, vous obtiendrez, outre le carbone et l'eau, de l'ammoniaque : ce corps est donc azoté.

Nous avons dit que le nombre des corps organiques est immense. Or, puisqu'ils ne sont formés que d'un petit nombre d'éléments, il faut en conclure que ces éléments se réunissent pour former des groupements très-différents, qu'il y a un très-grand

intérêt à connaître les groupements moléculaires de ces corps, et que l'on n'a pas déterminé une matière par ce fait seul que l'on sait la nature et le nombre de ses éléments; la synthèse doit venir confirmer et éclairer l'analyse. M. Berthelot s'est surtout occupé de la synthèse des corps organiques, et il en a reproduit un grand nombre; à la suite de ses travaux, de nombreux expérimentateurs sont entrés dans cette voie qui s'est de beaucoup élargie depuis dix à quinze ans, de sorte que cette parole, dite en 1854 par Gerhardt : « La force vitale seule opère par synthèse et reconstitue l'édifice abattu par les forces chimiques, » a cessé d'être vraie aujourd'hui.

Ainsi, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote sont susceptibles de s'unir en un grand nombre de proportions, et de plus ces éléments fournissent beaucoup de corps *isomères*. Nous avons vu qu'il fallait entendre par ce mot des substances qui, possédant la même composition élémentaire, ont des propriétés différentes. Dans certains cas la différence entre deux isomères tient à ce que, chez l'un, les éléments se sont condensés sans que le rapport soit modifié : tel est le paracyanogène. Il faut l'envisager comme du cyanogène, C^2Az, condensé. On dit alors que le paracyanogène est un *polymère* du cyanogène. D'autres fois l'isomérie est due à un groupement différent des éléments dans le composé; c'est ce qui se présente pour deux composés que nous aurons à étudier :

l'acétate de méthyle
et le formiate d'éthyle.

L'acide acétique a pour formule $C^4 H^3 O^3 H O$.

L'hydrate de méthyle..... $C^2 H^4 O^2$.

Lorsque ces deux corps réagissent ils fournissent de l'eau et de l'acétate de méthyle, $C^6 H^6 O^4$.

L'acide formique a pour composition $C^2 H O^3 H O$.

L'hydrate d'éthyle..... $C^4 H^6 O^2$.

L'acide formique renferme $C^2 H^2$ en moins que l'acide acétique; l'hydrate d'éthyle contient $C^2 H^2$ en plus que l'hydrate de méthyle. Comme ces corps en réagissant perdent 2 équivalents d'eau, il est clair que le composé obtenu doit avoir, comme le précédent, la formule $C^6 H^6 O^4$. Mais ce ne sont pas deux corps identiques, car le premier, traité par les alcalis, regagne les 2 équivalents d'eau qu'il a perdus pour régénérer

l'acide acétique
et l'hydrate de méthyle;

tandis que le second reproduit

l'acide formique
et l'hydrate d'éthyle.

Ces corps diffèrent donc par l'arrangement dans leur molécule : on les appelle corps *métamères*. Enfin, il existe des corps, *isomères* proprement dits, qui possèdent la même formule, les mêmes réactions générales, et qui ne diffèrent que par certaines *propriétés physiques et chimiques* : telles sont l'essence de térébenthine et l'essence de citron.

ANALYSE IMMÉDIATE.

On distingue deux grandes méthodes d'analyse organique. Dans la première, appelée l'analyse *immédiate*, on se propose de retirer d'un produit naturel complexe les principes immédiats qu'il renferme.

Considérons par exemple un citron. On ferait une opération absurde en prenant ce fruit et en cherchant à y doser les corps simples, car il renferme dans ses diverses parties plusieurs principes définis qui ont des compositions tout à fait différentes. On y rencontre du tissu cellulaire contenant une matière, nommée la cellulose, divers sucres, plusieurs acides, de l'albumine, des essences. Il faut commencer par retirer du citron ces divers principes à l'état de pureté, et c'est cette extraction qui constitue l'analyse immédiate. Pour opérer cette séparation on fait usage de dissolvants ou de réactifs peu énergiques, parce que les corps organiques sont beaucoup plus facilement altérables que les substances minérales.

Une fois ces principes isolés, il faut doser les éléments dont ils sont formés, et c'est ce travail qui constitue la seconde sorte d'analyse, l'analyse *élémentaire*.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

234. **Dosage du carbone et de l'hydrogène.** — Gay-Lussac et Thenard, Liebig, etc., sont les auteurs de cette méthode.

On chauffe un poids faible, $0^{gr},200$ à 1^{gr}, de la matière préalablement desséchée, avec un grand excès d'un corps oxydant fixe, tel que le chromate de plomb, ou surtout l'oxyde de cuivre Cu O. Les réactions sont simples :

$$C + 2\,CuO = 2\,Cu + CO^2,$$
$$H + \quad CuO = \quad Cu + HO.$$

On recueille l'eau dans un tube pesé contenant une matière avide d'eau, et on condense l'acide carbonique dans un second tube pesé renfermant une solution de potasse. L'augmentation de poids du premier tube est due à l'eau condensée; en prenant le 9e de ce poids, on a la quantité d'hydrogène qui l'a formé. On aura le poids de carbone contenu dans la matière en prenant les $\frac{6}{22}$ de l'augmentation du poids du second tube parce que

$$CO^2 = \left\{\begin{matrix} C & \ldots & 6 \\ O^2 & \ldots & 16 \end{matrix}\right\} = 22.$$

1° *Matière renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène.* On dose le carbone et l'hydrogène, et le poids de l'oxygène est donné par différence.

On prend un tube en verre vert (ce verre est très-peu fusible), on le nettoie avec du papier, et on le ferme en pointe à l'une de ses extrémités. On passe une ou deux fois de l'oxyde de cuivre dans ce tube pour enlever toute trace de matière étrangère, et on place dans le fond de l'oxyde sur une longueur de 4 à $5^{c.m.}$. Cet oxyde a été calciné peu de temps auparavant.

On broie la matière pesée avec une petite quantité de cet oxyde, et on l'introduit dans le tube. On passe à plusieurs reprises de l'oxyde dans le mortier afin de ne pas perdre de substance, et on finit de remplir le tube avec de l'oxyde.

Cet oxyde ne doit pas être en poudre fine, de crainte qu'il n'obstrue le tube; le plus souvent on fait usage d'un mélange d'oxyde obtenu par le grillage du cuivre, et d'oxyde fin provenant de la calcination de l'azotate.

On entoure le tube d'une feuille mince de laiton, afin de lui donner plus de résistance à l'action de la chaleur et moins de fragilité au premier coup de feu. On place ce tube sur une grille chauffée avec du charbon ou du gaz, et on y adapte le tube à condensation de l'eau et celui qui est destiné à recevoir l'acide carbonique.

Le premier est un petit tube en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique; il porte une boule où se condense la majeure partie de l'eau.

Le second est un tube de Liebig dont les trois boules inférieures sont pleines d'une solution de potasse à 45°. Il est adapté au précédent et au suivant par des tubes en caoutchouc vulcanisé bouilli avec une solution faible de potasse. Comme le gaz arrive sec dans ce tube, et qu'il se sature d'humidité en le traver-

Fig. 95.

sant, on dispose à sa suite un petit tube en U, contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, qui retient l'eau soustraite à la potasse (*fig.* 95).

On chauffe lentement au rouge le tube horizontal en commençant par la partie ouverte.

On se guide d'ailleurs sur le passage du gaz carbonique dans le tube de Liebig. Les bulles doivent se succéder de seconde en seconde environ.

Lorsque le feu a été porté jusqu'à la pointe du tube, on éteint quelques becs de gaz, on adapte sur la pointe un tube en caoutchouc, et on casse la pointe dans le tube lui-même. Ce tube amène dans l'appareil du gaz oxygène sec, qui oxyde le cuivre réduit, brûle le charbon de la matière qui aurait pu échapper à l'action oxydante, et qui balaye la vapeur d'eau et l'acide carbonique restés dans le tube. On continue

lentement à dégager de l'oxygène jusqu'à ce que le gaz, chappe au bout des tubes, rallume vivement une bougie éteinte, on détache le bouchon, et on aspire quelques inst le dernier tube afin de remplacer l'oxygène par de l'air. ensuite les tubes : l'augmentation de poids du premier l'eau produite, l'accroissement de poids des deux autres l'acide carbonique dégagé.

2° *Matière renfermant de l'azote.* Lorsque la substance c de l'azote, on prend un tube plus long que le précéden centimètres, et on remplit ces $40^{c.m.}$ avec du cuivre par l'hydrogène. Sans cette précaution l'azote se change lement en acide hypoazotique dont le poids, s'ajoutant de l'eau, fausse l'analyse. Le cuivre détruit ce composé, l'oxygène et fournit du gaz azote qui s'échappe hors pareil.

235. **Dosage de l'azote.** — 1° Le procédé le plus gén dû à M. Dumas. Il consiste à chauffer la matière avec de de cuivre, et à forcer les gaz produits à passer sur du

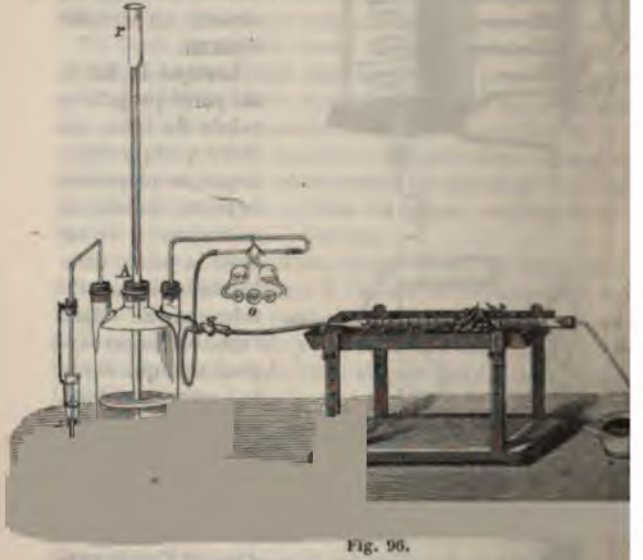


Fig. 96.

porté au rouge ; l'acide hypoazotique est réduit à l'état *qu'on* recueille et qu'on pèse (fig. 96).

On emploie un tube en verre vert, de 70$^{c.m.}$, rempli comme le précédent, et on y adapte un tube à gaz se rendant sur une cuve à mercure. On commence par faire passer un courant de gaz carbonique pur dans le tube à combustion, et on le continue jusqu'à ce que le gaz, recueilli dans un tube sur la cuve à mercure, soit complétement absorbable par une solution de potasse.

A ce moment on recouvre le tube à gaz d'une éprouvette, contenant du mercure et 20 à 30$^{c.c.}$ de solution de potasse, et on chauffe le tube à combustion avec les précautions indiquées plus haut.

L'azote se dégage. Lorsque le tube est complétement rouge, on active le dégagement d'acide carbonique afin de réunir tout l'azote dans l'éprouvette, on transvase ce gaz dans une éprouvette graduée sur l'eau, et on le mesure.

Il arrive quelquefois que ce gaz renferme du bioxyde d'azote. On s'en assure, et on absorbe ce gaz, en l'agitant avec 3 ou 4 cristaux de vitriol vert. On note l'absorption, et, comme le bioxyde d'azote contient la moitié de son volume d'azote, on retranche du volume total la moitié du volume absorbé. Du volume de l'azote on déduit son poids.

2° On amène l'azote à l'état d'ammoniaque, et on dose l'ammoniaque formé à l'aide d'une solution acide titrée.

Pour transformer l'azote en ammoniaque, on chauffe la matière avec de la chaux sodée. La soude renferme de l'eau qui est détruite ; l'hydrogène de l'eau s'unit à l'azote de la matière pour former l'ammoniaque (*fig.* 97).

Fig. 97.

On place un peu de chaux sodée, mêlée à 2 grammes d'oxalate de chaux, dans le fond d'un tube en verre vert de 45 à 50$^{c.m.}$. On y introduit la substance, broyée rapidement avec un peu de

chaux sodée, on termine le remplissage du tube avec de la chaux sodée, et on applique un tampon d'amiante contre cette matière pour que le courant ne l'entraîne pas.

On fixe à cet appareil un tube à trois boules renfermant $10^{c.c.}$ de solution titrée d'acide sulfurique. On pourrait se servir de la liqueur alcalimétrique; il est mieux d'employer, suivant les conseils de M. Peligot, un acide contenant $49^{gr.}$ SO^3HO (1 équivalent) par litre. Ces $10^{c.c.}$ renferment alors $0^{gr.},49$ SO^3HO qui correspondent, d'après les tables d'équivalents, à $0^{gr.},14$ d'azote.

On chauffe avec les précautions indiquées (234) et quand la matière est détruite on porte l'oxalate au rouge. Ce corps fournit de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique; le premier de ces gaz décompose l'eau de la soude pour donner de l'acide carbonique qui s'unit à la soude, et de l'hydrogène qui entraîne tout l'ammoniaque dans le tube à boules.

On a préparé d'avance une solution de potasse ou de soude, étendue de façon que 20 à $25^{c.c.}$ soient nécessaires pour saturer $10^{c.c.}$ de l'acide titré, et on détermine combien il faut de centimètres cubes de cette liqueur pour saturer les $10^{c.c.}$ d'acide qui ont été partiellement neutralisés par l'ammoniaque.

Supposons que $23^{c.c.}$ de solution alcaline soient nécessaires pour saturer $10^{c.c.}$ d'acide pur, et qu'il en faille 11 pour les $10^{c.c.}$ qui ont reçu l'ammoniaque : il est clair que l'ammoniaque dégagée par la matière correspond à

$$23 - 11 = 12^{c.c.}$$

de la solution de potasse.

Or, comme 23 centimètres cubes de cette solution saturent $0^{gr.},49$ SO^3HO qui correspondent à $0^{gr.},14$ d'azote, une simple proportion

$$\frac{23}{0,14} = \frac{12}{x}$$

indique la quantité d'azote qui se trouve dans le poids de matière sur lequel on a opéré.

Le dosage du soufre se fait dans les substances organiques en les chauffant avec du carbonate de soude contenant un peu de chlorate de potasse. Le soufre se transforme en sulfate de soude dans lequel on dose l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte.

Le dosage du chlore, du brome, et de l'iode s'opère en calcinant le composé avec de la chaux vive bien débarrassée de chlorures étrangers. Il se forme du chlorure, du bromure, de l'iodure de calcium que l'on dissout dans de l'eau acidulée par l'acide nitrique, et que l'on dose à l'état de chlorure, de bromure, ou d'iodure d'argent.

CLASSIFICATION DES CORPS.

236. Tous les composés organiques renferment du carbone; aussi serait-il rationnel d'étudier les corps organiques immédiatement après le carbone.

Nous avons insisté sur ce point que les corps organiques diffèrent des corps minéraux en ce que les premiers ne sont pas formés, comme les seconds, par un grand nombre d'éléments, mais qu'ils résultent de l'union de quelques corps simples dont les atomes s'accumulent en grand nombre et d'une foule de manières. Berzélius fit de vains efforts pour représenter les corps organiques, d'une manière simple et vraisemblable, par des formules dualistiques, et on était arrivé à la confusion et à l'arbitraire le plus grand. Cette extrême complication a disparu devant deux théories dont l'idée est due à M. Dumas : la théorie des *substitutions* et celle des *types*. Le 13 janvier 1834 cet illustre savant disait :

« Le chlore possède le pouvoir singulier de s'emparer de l'hydrogène de certains corps et de le remplacer atome par atome. » Immédiatement après, Laurent confirma la vérité de cette conception par d'importantes recherches sur les composés de la naphtaline.

M. Dumas ajoutait en 1839 dans un travail sur l'acide trichloracétique :

« Dans un composé organique l'hydrogène peut être remplacé par du chlore, du brome et de l'iode, et, en général, les éléments peuvent être remplacés par d'autres éléments en proportions équivalentes, et ces corps simples eux-mêmes peuvent être remplacés par certains corps composés faisant fonction de corps simples.

« Les corps ainsi formés possèdent les mêmes propriétés fondamentales et appartiennent au même type chimique que les corps d'où ils dérivent par substitution : car il existe, en chimie organique, certains types qui se conservent alors qu'à la place

de l'hydrogène qu'ils renferment on vient à introduire
lumes égaux de chlore, de brome et d'iode. »

La théorie des types, considérée ainsi comme un corc
la loi des substitutions, amenait une grande simplificati
le classement des corps; mais elle conduisait à la créat
grand nombre de types.

En 1846, Laurent fit un pas considérable dans cette
comparant les bases, les alcools et les éthers à l'eau. E
M. Williamson étendit cette comparaison aux acides et a
et considéra tous ces corps comme de l'eau dans laque
drogène est remplacé en partie ou en totalité par des co
ples ou par des groupes complexes (*radicaux*) jouant le
corps simples.

En 1853 Gerhardt, chimiste français du plus haut mérite
jeune à la science, généralisa cette idée et montra que
corps simples et composés, minéraux et organiques, pe
être ramenés à quatre types spéciaux, l'eau, l'hydrogè
cide chlorhydrique et l'ammoniaque. Voici comment
mait lui-même cette grande conception (1) :

« En échangeant leur hydrogène contre certains grou
« types donnent naissance aux acides, aux alcools, aux
« aux hydrures, aux radicaux, aux chlorures organiqu
« acétones, aux alcalis. La série formée par chaque ty
« côtés extrêmes, qu'on peut appeler le *côté positif* ou le c
« *che* et le *côté négatif* ou le *côté droit*. Tel groupe organi
« se substituant à l'hydrogène, placé lui-même au côté
« produira des composés placés du même côté; les
« *éthyle* $C^4 H^5$, *méthyle* $C^2 H^3$, *amyle* $C^{10} H^{11}$, par exemple
« neront, par cette substitution, des alcools semblables
« des aldéhydes ou des radicaux semblables à l'hydrogè
« éthers semblables à l'acide chlorhydrique, des alcalis s
« bles à l'ammoniaque.

« Le tableau suivant peut rendre mon idée :

(1) *Annales de chimie et de physique*, tome 37, page 285, 3e série.

	EXTRÉMITÉ GAUCHE, ou positive.	TERMES INTERMÉDIAIRES.	EXTRÉMITÉ DROITE, ou négative.
	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$ = Alcool.		$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left\{\begin{matrix}\text{Acide}\\\text{acétiq.}\\\text{hydrat.}\end{matrix}\right.$
	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ = Éther.		$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left\{\begin{matrix}\text{Acide}\\\text{acétiq.}\\\text{anhyd.}\end{matrix}\right.$
	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2 = \left\{\begin{matrix}\text{Éther-}\\\text{methyl-}\\\text{éthyliq.}\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 = \left\{\begin{matrix}\text{Éther}\\\text{acétiq.}\end{matrix}\right.$	
H H	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Hydrure}\\\text{d'éthyle.}\end{matrix}\right.$		$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\} = \text{Aldéhyde.}$
	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\} = \text{Éthyle.}$	$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\} = \text{Acétone.}$	$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\} = \text{Acétyle.}$
H Cl	$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Éther chlor-}\\\text{hydrique.}\end{matrix}\right.$		$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}\text{Chlorure}\\\text{d'acétyle.}\end{matrix}\right.$
	$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}\text{Éthy-}\\\text{lamine.}\end{matrix}\right.$		$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}\text{Acéta-}\\\text{mide.}\end{matrix}\right.$
H H H	$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}\text{Diéthy-}\\\text{lamine.}\end{matrix}\right.$		
	$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}\text{Triéthy-}\\\text{lamine.}\end{matrix}\right.$		

pe eau, en échangeant la moitié de son hydrogène
n groupe hydrocarburé C^2H^3, C^4H^5, etc., donne nais-
un alcool; en échangeant la totalité de son hydrogène
semblable groupe, il produit l'éther correspondant.
type, en échangeant la moitié de son hydrogène pour
mant à la fois du carbone, de l'hydrogène et
étyle ($C^4H^3O^2$) produit un acide monoba-
blable à l'acide acétique. Dans le cas où la
née par le même groupe sur les deux
e l'eau, le produit est l'acide anhydre

rouver les mêmes substitu-
re autant de combinaisons.
u gaz des marais, et con-
videmment à l'hydrogène

de l'hydrogène qu'ils renferment on vient à introduire des volumes égaux de chlore, de brome et d'iode. »

La théorie des types, considérée ainsi comme un corollaire de la loi des substitutions, amenait une grande simplification dans le classement des corps ; mais elle conduisait à la création d'un grand nombre de types.

En 1846, Laurent fit un pas considérable dans cette voie en comparant les bases, les alcools et les éthers à l'eau. En 1851, M. Williamson étendit cette comparaison aux acides et aux sels, et considéra tous ces corps comme de l'eau dans laquelle l'hydrogène est remplacé en partie ou en totalité par des corps simples ou par des groupes complexes (*radicaux*) jouant le rôle de corps simples.

En 1853 Gerhardt, chimiste français du plus haut mérite, enlevé jeune à la science, généralisa cette idée et montra que tous les corps simples et composés, minéraux et organiques, pouvaient être ramenés à quatre types spéciaux, l'eau, l'hydrogène, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque. Voici comment il résumait lui-même cette grande conception (1) :

« En échangeant leur hydrogène contre certains groupes, ces « types donnent naissance aux acides, aux alcools, aux éthers, « aux hydrures, aux radicaux, aux chlorures organiques, aux « acétones, aux alcalis. La série formée par chaque type a ses « côtés extrêmes, qu'on peut appeler le *côté positif* ou le *côté gauche* et le *côté négatif* ou le *côté droit*. Tel groupe organique, en « se substituant à l'hydrogène, placé lui-même au côté positif, « produira des composés placés du même côté; les groupes « *éthyle* C^4 H^5, *méthyle* C^2 H^3, *amyle* C^{10} H^{11}, par exemple, don- « neront, par cette substitution, des alcools semblables à l'eau, « des aldéhydes ou des radicaux semblables à l'hydrogène, des « éthers semblables à l'acide chlorhydrique, des alcalis sembla- « bles à l'ammoniaque.

« Le tableau suivant peut rendre mon idée :

(1) *Annales de chimie et de physique*, tome 37, page 285, 3e série.

TYPE.	EXTRÉMITÉ GAUCHE, ou positive.	TERMES INTERMÉDIAIRES.	EXTRÉMITÉ DROITE, ou négative.
Eau $\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$	$\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$ = Alcool. $\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2$ = Éther. $\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\end{matrix}\right\}O^2$ = Éther-methyl-éthyliq.	$\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$ = Éther acétiq.	$\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ = Acide acétiq. hydrat. $\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2$ = Acide acétiq. anhyd.
Hydrogène $\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}$ = Hydrure d'éthyle. $\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}$ = Éthyle.	$\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}$ = Acétone.	$\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}$ = Aldéhyde. $\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}$ = Acétyle.
Acide chlorhydrique $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$	$\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$ = Éther chlorhydrique.		$\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\Cl\end{matrix}\right\}$ = Chlorure d'acétyle.
Ammoniaq. $Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right.$	$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}$ = Éthylamine. $Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}$ = Diéthylamine. $Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}$ = Triéthylamine.		$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\\H\end{matrix}\right\}$ = Acétamide.

« Le *type eau*, en échangeant la moitié de son hydrogène « pour un groupe hydrocarburé C^2H^3, C^4H^5, etc., donne nais- « sance à un alcool; en échangeant la totalité de son hydrogène « pour un semblable groupe, il produit l'éther correspondant.

« Le même type, en échangeant la moitié de son hydrogène pour « un groupe contenant à la fois du carbone, de l'hydrogène et « de l'oxygène, l'acétyle ($C^4H^3O^2$) produit un acide monoba- « sique hydraté, semblable à l'acide acétique. Dans le cas où la « substitution est effectuée par le même groupe sur les deux « atomes de l'hydrogène de l'eau, le produit est l'acide anhydre « correspondant.

« Le *type hydrogène* peut éprouver les mêmes substitu- « tions que le type eau, et produire autant de combinaisons.

« Les compositions semblables au gaz des marais, et con- « nues sous le nom d'hydrures, sont évidemment à l'hydrogène

« ce que les alcools sont à l'eau ; les radicaux éthyle et méthyle « correspondent aux éthers de ses alcools. Les aldéhydes sont « à l'hydrogène ce que les acides monobasiques sont à l'eau : « l'acétyle, le benzoïle et les autres radicaux oxygénés sont les « correspondants des acides anhydres ; les acétones enfin, comme « M. Chancel l'a déjà fait remarquer, représentent les éthers « des aldéhydes, et sont par conséquent à l'hydrogène ce que « les éthers des acides monobasiques sont à l'eau.

« Le *type acide chlorhydrique* donne naissance, d'une part, « aux éthers chlorhydriques, c'est-à-dire à des chlorures sem- « blables au chlorure de potassium, ou aux chlorures des élé- « ments électro-positifs, lorsque la substitution est effectuée « par des groupes hydrocarbonés, et d'autre part à des chlo- « rures électro-négatifs correspondant aux acides monobasi- « ques, comme le chlorure d'acétyle ou le chlorure de benzoïle, « lorsque la même substitution est effectuée par les groupes « contenus dans ces acides monobasiques.

« Le *type ammoniaque* produit les alcalis susceptibles de se « combiner avec les acides, ou les amides susceptibles de se « combiner avec les bases, suivant que les substitutions sur l'hy- « drogène de l'ammoniaque sont effectuées par les groupes « qui donnent naissance aux bases (alcools, oxydes organiques), « ou par les groupes qui produisent les acides organiques. Les « corps semblables à l'hydrate d'oxyde d'ammonium sont re- « présentés à l'autre extrémité de la série par les acides amidés. »

Gerhardt posa, comme principe de sa classification, que, pour pouvoir comparer exactement les corps, il était de toute nécessité de considérer des quantités de chacun d'eux représentant leurs molécules, et, pour déterminer les poids relatifs des molécules, il admit l'hypothèse d'Ampère : les corps renferment sous des volumes identiques le même nombre de molécules.

H^2	= 2	représentant	2 vol.
H^2O	= 18	»	2 vol.
HCl	= 36,5	»	2 vol.
AzH^3	= 17	»	2 vol.

Aujourd'hui, cette théorie, dont la grandeur égale la simplicité, n'a plus de contradicteurs. Seulement, on peut, à l'exemple de M. Wurtz, réduire les types à trois. Le type hydrogène se confond avec le type acide chlorhydrique (80).

$$\left\{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. = \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}$$

2 vol. 2 vol. 2 vol. 2 vol.

L'hydrogène et l'acide chlorhydrique sont formés par deux atomes soudés : dans l'acide chlorhydrique les atomes sont différents, tandis qu'ils sont identiques dans l'hydrogène.

La notation moléculaire est la plus simple; cependant nous ne l'emploierons pas, dans l'intérêt des élèves eux-mêmes, parce qu'elle n'est pas encore admise par les programmes officiels. Seulement nous doublerons la formule de l'eau, afin que les trois types représentent le même volume (4 volumes).

$H^2O^2 = 18$ représente 4 vol.
$HCl = 36{,}5$ » 4 vol.
$AzH^3 = 17$ » 4 vol.

Pour passer de la notation en équivalents à la notation en molécules, il suffira de mettre

$\ddot{O} = 16$ au lieu de $O^2 = 16$
$\ddot{S} = 32$ » $S^2 = 32$
$\dot{C} = 12$ » $C^2 = 12$.

Nous suivrons dans l'exposé de la chimie organique la méthode que nous avons employée jusqu'à présent. De même qu'après avoir étudié le chlore, en détail, nous avons jeté un rapide coup d'œil sur les corps qui lui ressemblent, et cherché plus à faire ressortir les caractères généraux de la famille qu'à faire connaître les propriétés spéciales de chaque espèce; de même, nous allons étudier les corps organiques en les groupant par classes, divisées elles-mêmes en familles ou séries, et nous prendrons dans chacune une espèce, la plus importante, que nous examinerons avec détail en montrant les propriétés fondamentales de la famille.

Nous procéderons donc du simple au composé, et nous commencerons par les *carbures d'hydrogène* qui formeront la première classe.

La seconde sera celle des *alcools*, substances ternaires qu'on peut considérer comme résultant de l'action de l'eau sur les carbures; mais, pour être conséquents avec notre principe, nous n'examinerons que des alcools monoatomiques, et nous ferons suivre les alcools des *éthers* qui forment la troisième classe. La quatrième classe renferme les *aldéhydes*, corps neutres comme les précédents, qui dérivent des alcools par une élimination d'hydrogène.

La cinquième classe comprendra les *acides* organiques, la sixième sera formée par les *alcaloïdes*.

Puis nous entreprendrons l'étude des alcools polyatom et de leurs dérivés (*glycols, glycérine, sucres*).

Nous procéderons enfin à l'examen des produits comple l'organisme qui n'ont pas encore trouvé leur place dan classification rationnelle.

Cette classification nous a paru la meilleure. Pour fair tager cette opinion, nous dirons que c'est, à quelques mo tions près, l'ordre suivi par M. Berthelot dans son cours cole de pharmacie.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

On connaît plus de soixante-quinze composés de carbone et d'hydrogène. Leur origine, leur état physique, leurs propriétés, tant physiques que chimiques, sont les plus diverses ; cependant, en général, ils diffèrent des composés hydrogénés, étudiés parmi les métalloïdes, en ce qu'ils ont peu d'activité. On devait d'ailleurs s'y attendre, puisque leur nombre est très-considérable. Citons parmi ces carbures : l'acétylène, le gaz des marais ou formène, l'éthylène, les essences de térébenthine, de citron, la benzine, la naphtaline, le pétrole, le caoutchouc, la gutta-percha.

Nous diviserons les hydrocarbures en sept séries.

PREMIÈRE SÉRIE.

ACÉTYLÈNE.

Entrevu par E. Davy en 1836. Découvert et étudié par M. Berthelot.

$C^4H^2 = 26$. Cet équivalent représente 4 vol.
Densité rapportée à l'air, 0,92.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 26.
Formule moléculaire, $\mathfrak{C}^2H^2$.
Gaz très stable, neutre.

237. **Combinaison directe du carbone et de l'hydrogène.** —On est resté jusqu'à ces années dernières sans connaître le moyen d'unir le carbone et l'hydrogène. M. Berthelot a comblé cette lacune en 1863.

L'appareil qui lui a servi à faire cette remarquable synthèse se compose d'un ballon en verre, muni de deux tubulures latérales dans lesquelles passent deux tiges métalliques, terminées par des cylindres, en charbon de cornue, qu'on rapproche de façon à faire jaillir entre eux un arc électrique produit par 30 à 40 grands éléments de pile. Les bouchons, qui donnent passage à ces tiges, sont percés d'une autre ouverture dans laquelle est fixé un tube ; par un de ces tubes on fait arriver de l'hydrogène, par l'autre s'échappent les produits formés dans l'action du carbone sur l'hydrogène sous l'influence de l'électricité.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte, dans un flacon rempli d'acétylène, du permanganate de potasse très-alcalin, en dissolution étendue, il se décolore. La liqueur présente tous les caractères de l'acide oxalique.

L'acétylène est le prototype d'une classe d'hydrocarbures dont la formule générale est :

$$C^{2n} H^{2n-2}.$$

On connaît les termes suivants :

l'allylène.....$C^6 H^4$,
le crotonylène...$C^8 H^6$,
le valérylène....$C^{10} H^8$.

On donne le nom de corps *homologues* aux corps qui, comme les quatre carbures précédents, sont doués des mêmes caractères généraux et possèdent une composition telle que leurs formules ne diffèrent les unes des autres que par n ($C^2 H^2$).

Ces hydrocarbures se préparent par une méthode générale qui consiste à chauffer l'éthylate de soude avec les composés bromés des hydrocarbures $C^{2n} H^{2n}$.

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ Na \end{matrix}\right\} O^2 + C^{2n} H^{2n-1} Br = Na\,Br + \left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + C^{2n} H^{2n-2}.$$

Tous ces composés réagissent, à la façon de l'acétylène, sur le chlore, l'acide sulfurique et le sous-chlorure de cuivre ammoniacal.

M. Berthelot a constaté qu'en chauffant des volumes égaux d'acétylène et d'éthylène vers le point où le verre se ramollit, ces deux gaz se combinent et il se forme surtout un hydrocarbure qui a la composition du crotonylène.

DEUXIÈME SÉRIE.

FORMÈNE.

Découvert par Volta en 1778.

SYNONYMES : protocarbure d'hydrogène, gaz des marais, grisou, hydrure de méthyle.

$C^2 H^4 = 16$. Cet équivalent représente 4 volumes.
Densité rapportée à l'air, 0,559. Poids du litre, $0^{gr},722$.
Double densité rapportée à la densité de l'hydrogène, ou poids de la molécule, 16. Formule moléculaire, $C H^4$.
Gaz très-stable, incolore, non liquéfiable, neutre.

238. **État naturel. Préparation.**— Lorsqu'on agite la vase

des marais, il se dégage un mélange gazeux très-complexe dans lequel se trouve le formène. Il constitue le grisou qui se dégage dans certaines mines de houille, et il forme la majeure partie du produit gazeux qui s'échappe par des fissures naturelles d'un grand nombre de localités de l'Inde, de la Perse, de la Chine, de l'Italie et de l'Amérique. On le prépare, à l'état de pureté, en chauffant dans une cornue en verre, munie d'un tube à gaz, des poids égaux d'acétate de soude cristallisé et de baryte :

$$Na\,O.C^4H^3O^3 + HO + BaO = Na\,O, C\,O^2 + BaO, C\,O^2 + C^2H^4.$$

On peut remplacer la baryte par la chaux sodée; dans ce mélange la soude agit seule, la chaux a pour effet de s'opposer à la fusion du verre par la soude caustique.

Propriétés. — Ce gaz est incolore, sans odeur et sans saveur. Il est très-peu soluble dans l'eau et il n'a pas été liquéfié. Sa densité est 0,559. Il n'est pas vénéneux. Il est neutre. Il est extrêmement stable, car il faut le porter au rouge blanc, ou le soumettre à de nombreuses étincelles électriques pour le décomposer.

Le chlore l'attaque à peine à la lumière diffuse. Au soleil la réaction est violente. Si on la modère en ajoutant au mélange un gaz inerte, il se forme des produits de substitution :

$$C^2H^3Cl \;\ldots\; C^2H^2Cl^2 \;\ldots\; C^2HCl^3 \;\ldots\; C^2Cl^4.$$

Il brûle avec une flamme blanchâtre, bleue sur les bords. Il détone violemment et il exige, pour être totalement brûlé, deux fois son volume d'oxygène.

On profite de ce mode de décomposition pour faire son analyse. Supposons que l'on introduise dans l'eudiomètre à mercure,

1 volume de carbure
et 3 volumes d'oxygène,

et qu'on fasse passer dans ce mélange une étincelle électrique : la décomposition est instantanée. Si l'on agite le résidu gazeux avec de la potasse, 1 volume d'acide carbonique disparaît. Or, comme

1 volume d'acide carbonique contient
1 volume d'oxygène
et $\frac{1}{2}$ » de carbone,

nous en conclurons d'abord que

1 volume de ce carbure contient
$\frac{1}{2}$ » *de carbone.*

Il reste un gaz dans l'eudiomètre : c'est de l'oxygène. Il occupe un volume égal à celui du carbure; donc l'eau qui s'est formée au moment de la réaction contient

1 volume d'oxygène ;

et, par suite,

1 volume de carbure renferme
$\frac{1}{2}$ volume de carbone
et 2 volumes d'hydrogène.

La formule brute de ce gaz est donc :

$$C\frac{1}{2}\ H = 1 \text{ vol.}$$

Les types de Gerhardt nous sont connus. Le protocarbure d'hydrogène —comme tous les hydrocarbures d'ailleurs — appartient au type de l'acide chlorhydrique et l'hydrogène fondus en un seul (80).

Nous devons dès lors lui donner pour équivalent la quantité qui occupe, à 0° et sous 76^{cm} de pression, le même volume

que H^2
ou HCl,

c'est-à-dire la quantité qui représente 4 volumes.

Cette quantité est 16.

Nous agirons de même pour tous les hydrocarbures.

On les réduira en vapeur à une certaine température, et on les comparera à l'hydrogène à une température égale. L'équivalent de ces corps aura donc toujours la même signification, c'est la quantité qui occupe le même volume que

2 de H

à la même température.

Formule moléculaire. — Ce carbure d'hydrogène est celui qui renferme le plus d'hydrogène; il peut donc être considéré comme renfermant le carbone à l'état de saturation. Puisque volume de carbone est uni dans ce carbure à 4 volumes d'hydrogène, il est formé de

1 atome de carbone et de
4 atomes d'hydrogène,

oléculaire est $C H^4$.
lume de carbone uni à 4 volumes d'hydrogène

forme 2 volumes de ce carbure, nous voyons que la molécule de ce composé représente 2 volumes,

comme la molécule de l'eau, H^2O,
» » » de l'ammoniaque, AzH^3,
» » » de l'acide chlorhydrique HCl.

Ce gaz se dégage souvent dans les houillères. Il fournit alors, avec l'air de la mine, des mélanges explosifs s'il rencontre une lampe ou un corps quelconque porté au rouge. Telle est la cause des affreux accidents dont on lit de temps à autre le récit.

Ces malheurs étaient beaucoup plus communs au commencement de ce siècle, et ils seraient totalement évités, si aucune imprudence n'était commise.

Flamme. Lampe de sûreté. — La flamme est une substance gazeuse chauffée au point de devenir lumineuse. La température des flammes dépasse le rouge blanc, car on peut porter des briques au rouge blanc en les exposant à un courant d'air qui n'est pas lumineux.

Les métaux, et les toiles métalliques, par conséquent, ont la propriété de refroidir les flammes; écrasez une bougie avec une de ces toiles, et aussitôt la flamme sera arrêtée, coupée. Les gaz, dont la combustion détermine la flamme, n'ont pas disparu, car on peut les enflammer de l'autre côté de la toile, mais leur température a été abaissée au-dessous du point où ils brûlent.

Davy, en 1814, proposa d'entourer les lampes de mineurs avec une de ces toiles. Lorsque le grisou arrive dans la mine il pénètre dans la lampe, et il y produit une petite détonation à la suite de laquelle la lampe s'éteint, mais la toile refroidit assez le mélange explosif pour qu'aucun point, extérieur à la lampe, ne soit porté au rouge, et alors il n'y a pas d'explosion dans la mine. Le mineur se trouve dans l'obscurité, mais, comme le mélange gazeux n'est pas vénéneux, il a tout le temps de chercher l'orifice de sortie.

L'hydrogène protocarboné est le premier terme et le type d'une famille de carbures dont la formule générale est

$$C^{2n}H^{2n+2}.$$

Ces divers carbures se rattachent à une série d'acides organiques par les mêmes liens qui joignent le protocarbure et l'acide acétique. Ces acides ont pour formule générale, $C^{2n}H^{2n}O^4$;

traités par la baryte, ils perdent 2 équivalents d'acide c
nique et fournissent le carbure :

$$C^{2n}H^{2n}O^4 + 2\,BaO = 2\,(BaOCO^2) + C^{2n-2}H^{2n}.$$

On connaît les suivants :

C^2H^4	hydrure	de méthyle.
C^4H^6	»	d'éthyle.
C^6H^8	»	de propyle.
C^8H^{10}	»	de butyle.
$C^{10}H^{12}$	»	d'amyle.
$C^{12}H^{14}$	»	d'hexyle.
$C^{14}H^{16}$	»	d'heptyle.
$C^{16}H^{18}$	»	d'octyle.
$C^{18}H^{20}$	»	de nonyle.
$C^{20}H^{22}$	»	de décyle.
$C^{22}H^{24}$	»	d'undécyle.
$C^{24}H^{26}$	»	de bidécyle.
$C^{26}H^{28}$	»	de tridécyle.
$C^{28}H^{30}$	»	de tétradécyle.
$C^{30}H^{32}$	»	de pentadécyle.
$C^{32}H^{34}$	»	d'hexadécyle.

Tous ces hydrocarbures diffèrent les uns des aut
$n(C^2H^2)$. On dit qu'ils sont *homologues* ou qu'ils ap
nent à la même série.

Ces carbures s'obtiennent dans la distillation sè
boghead et des corps gras. MM. Cahours et Pelouze on
la plupart de ces carbures des pétroles d'Amérique par
tillations fractionnées.

On prépare encore ces hydrocarbures en soumettant
tion du zinc et de l'eau certains iodures d'alcools qui
rent de ces hydrocarbures qu'en ce qu'un équivalent
gène y est remplacé par un équivalent d'iode :

$$C^4H^5I + 2\,Zn + HO = ZnO + ZnI + \underbrace{C^4H^6}_{\text{hydrure d'éthyle.}}$$

C'est par suite de cette substitution que l'on consi
corps comme des hydrures,

$$C^2H^4 = C^2H^3,H.$$

Ces hydrocarbures, soumis à l'action du chlore et du
échangent leur hydrogène contre ces corps.

TROISIÈME SÉRIE.

ÉTHYLÈNE.

Synonymes : bicarbure d'hydrogène, hydrogène bicarboné, gaz oléfiant.

$C^4H^4 = 28$. Cet équivalent représente 4 vol.
Densité rapportée à l'air, 0,970. Poids du litre, 1gr,254.
Double densité rapportée à 1 d'hydrogène, ou poids de la molécule, 28.
Formule moléculaire, C^2H^4.
Gaz, brûlant avec une flamme très-éclairante, liquéfiable.

39. **Préparation.** — On remplit un ballon, au tiers, avec du sable; on verse sur ce sable, de façon à l'imprégner, 1 partie d'alcool et 7 à 8 parties d'acide sulfurique monohydraté, puis on chauffe.

La réaction normale est la suivante :

$$C^4H^6O^2 + SO^3HO = C^4H^4 + SO^3\,3HO.$$

Mais, comme il se produit des réactions secondaires qui donnent naissance à de petites quantités d'acide sulfureux, d'acide carbonique et d'éther, on force le gaz à passer dans trois flacons laveurs; le premier renferme de la potasse en solution qui retient les acides, l'autre contient de l'acide sulfurique concentré qui absorbe l'éther.

Le bicarbure d'hydrogène est un gaz incolore, un peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se liquéfie avec difficulté.

Sa stabilité est beaucoup moindre que celle du protocarbure, il se détruit facilement dans un tube de porcelaine rouge.

Un mélange de 1 volume de ce gaz et de 2 volumes de chlore brûle au feu au rouge, et brûle en donnant du gaz chlorhydrique et un abondant dépôt de noir de fumée.

Le bicarbure, abandonné à la lumière diffuse avec son volume de chlore, s'y combine intégralement, et se change en un liquide huileux, appelé la *liqueur des Hollandais*, ou mieux le chlorure d'éthylène, dont la formule est

$$C^4H^4Cl^2.$$

Ce chlorure d'éthylène est susceptible de perdre tout l'hydrogène qu'il renferme lorsqu'on le soumet à l'action du chlore, et de donner la série

$$C^4H^3Cl^3,$$
$$C^4H^2Cl^4,$$
$$C^4HCl^5,$$
$$C^4Cl^6.$$

Chacun de ces composés est décomposé par une solution de potasse alcoolique et perd un équivalent d'acide chlorhydrique; de sorte que l'on obtient une deuxième série de composés :

$C^4 H^4 Cl^2$ se change en $H Cl + C^4 H^3 Cl$.
$C^4 H^3 Cl^3$ » » $C^4 H^2 Cl^2$.
$C^4 H^2 Cl^4$ » » $C^4 H Cl^3$.
$C^4 H Cl^5$ » » $C^4 Cl^4$.

Le brome attaque l'éthylène et fournit le bromure $C^4 H^4 Br^2$ qui donne des dérivés correspondants aux précédents (M. Cahours).

Le brome n'attaquant pas le protocarbure, on sépare ces deux gaz en agitant leur mélange avec du brome qui n'absorbe que le bicarbure.

Le bromure d'éthylène est l'éther du glycol ordinaire, et c'est ce bromure qui a conduit M. Wurtz à découvrir les glycols (*alcools diatomiques*). Enfin, M. Berthelot a montré que ce gaz se combine à l'acide sulfurique par l'agitation, et qu'il fournit l'acide sulfovinique ou éthyl-sulfurique, et par suite l'alcool :

$$C^4 H^4 + 2 SO^3 H O = C^4 H^5 O H O, S^2 O^6.$$

Lorsque l'on introduit de l'acide sulfurique concentré dans une éprouvette pleine d'éthylène, la combinaison ne s'opère pas immédiatement, mais elle se déclare peu à peu par l'agitation, et, après une heure ou deux, l'éthylène a disparu presque en entier. Si l'on sature l'acide formé, par une solution de carbonate de baryte, on obtient, par évaporation de la liqueur, des cristaux d'éthyl-sulfate de baryte. Ce sel, dissous dans 8 ou 10 fois son volume d'eau, puis chauffé dans une cornue, donne de l'alcool à la distillation.

Donc, à la température ordinaire, l'éthylène s'unit aux éléments de l'eau sous l'influence de l'acide sulfurique et produit de l'alcool, tandis qu'à chaud l'acide sulfurique décompose l'alcool et le réduit en eau.

Nous avons vu que le carbone peut être combiné directement à l'hydrogène pour donner l'acétylène, et que l'acétylène s'unit à l'hydrogène par l'action de la chaleur pour former l'éthylène. Si l'on chauffe fortement de l'éthylène et de l'hydrogène, ces deux corps sont susceptibles de s'unir encore et l'on obtient ure d'éthylène $C^4 H^6$.

ne est attaqué, lentement à froid et rapidement à 100°, lution d'acide iodhydrique : il se forme de l'iodure

d'éthyle avec lequel on peut obtenir l'alcool. La réaction est plus lente avec l'acide bromhydrique, et elle se fait très-difficilement avec l'acide chlorhydrique.

L'éthylène est combustible. Il brûle avec une flamme extrêmement éclairante : il se forme de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau. Si l'on opère cette combustion dans l'eudiomètre, on voit que 1 volume de ce gaz consomme 3 vol. d'oxygène et qu'il contient

1 vol. de carbone,
et 2 vol. d'hydrogène.

1 volume de ce corps a donc pour formule en équivalents,

C H.

La formule par laquelle on le représente est

$$C^4 H^4 = 4 \text{ vol. } (238).$$

Puisque l'atome du carbone est le double de son équivalent, la formule moléculaire de ce corps est $C^2 H^4 = 2$ vol. (36).

L'éthylène est le type d'une classe de carbures homologues dont la formule générale est

$$C^{2n} H^{2n}.$$

Chacun d'eux se rattache à un alcool par le même lien qui rattache l'éthylène à l'alcool ordinaire :

$$C^{2n} H^{2n} + {}^2O^2 - 2\,HO = C^{2n} H^{2n},$$

et on peut les préparer en traitant les alcools correspondants par les corps avides d'eau, l'acide sulfurique, le chlorure de zinc. Nous citerons :

l'éthylène.....	$C^4 H^4$,
le propylène.	$C^6 H^6$,
le butylène.....	$C^8 H^8$,
l'amylène.....	$C^{10} H^{10}$,
l'hexylene.....	$C^{12} H^{12}$,
l'heptylène.....	$C^{14} H^{14}$,
l'octylène.....	$C^{16} H^{16}$,
le nonylène.....	$C^{18} H^{18}$,
le décylène.....	$C^{20} H^{20}$,
l'indécylène.....	$C^{22} H^{22}$,
le cétène.....	$C^{24} H^{24}$,
la paraffine.....	$C^{26} H^{26}$,
le mélène.....	$C^{28} H^{28}$.

Ces hydrocarbures se préparent encore en chauffant les éthers chlorhydriques des alcools correspondants avec de la chaux.

Ils sont diatomiques parce qu'ils se substituent à 2 atomes d'hydrogène, et qu'ils s'unissent tous à Cl^2, Br^2.

Leurs composés chlorés et bromés donnent des dérivés correspondants à ceux que fournit l'éthylène. Traités par l'acétate de potasse, ils donnent des glycols.

Ils s'unissent à l'acide sulfurique concentré, par l'agitation, comme le fait l'éthylène, et le composé sulfurique obtenu est l'éther d'un alcool monatomique.

Si l'on fait passer des étincelles électriques dans un vase contenant de l'azote mélangé à de l'éthylène, après avoir placé dans le fond de ce vase une solution alcaline, il suffit de deux ou trois minutes pour obtenir du bleu de Prusse avec les produits de la réaction (M. Berthelot).

240. **Gaz de l'éclairage.** — La première idée de l'éclairage par le gaz date de 1785; elle est due à un Français, Philippe Lebon.

On obtient le gaz en distillant des matières organiques très-carburées. La houille est surtout employée; on la distille dans des cornues en terre réfractaire. Le gaz passe dans un tube horizontal (*barillet*), puis dans des tubes verticaux (*tuyaux d'orgue*) qui plongent dans une caisse contenant de l'eau (*épuration physique*). Le gaz se débarrasse dans ces appareils d'une grande quantité de goudron, de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque. Il traverse ensuite des caisses en fer, contenant de la chaux et du peroxyde de fer, qui absorbent l'acide sulfhydrique et l'acide carbonique qui ont échappé (*épuration chimique*); enfin le gaz est recueilli dans des gazomètres.

Autrefois il y avait une perte de gaz considérable par les pores des cornues. Aujourd'hui ce déchet est très-faible, parce que l'on dispose entre l'épuration physique et l'épuration chimique une pompe à vapeur qui aspire le gaz des cornues au fur et à mesure de sa production.

L'eau, chargée de sels ammoniacaux, est aujourd'hui la source principale de l'ammoniaque que consomment l'agriculture et l'industrie.

Les goudrons distillés fournissent la benzine, qui est d'un si grand emploi maintenant pour la fabrication des couleurs dites *à l'aniline*.

C'est à tort qu'on admet en général que le gaz de l'éclairage

renferme une proportion notable de gaz oléfiant. Il contient environ:

50..... de gaz des marais,
35..... d'hydrogène,
7 à 8.... d'oxyde de carbone,
5 à 6.... de vapeurs hydrocarbonées (benzine, etc.),
et 2 à 3.... d'azote.

QUATRIÈME SÉRIE.

BENZINE.

SYNONYMES : benzène, benzol.

$C^{12}H^6 = 78$. Cet équiv. représente 4 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 2,70.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 78.
Formule moléculaire C^6H^6.
Solidifiable vers 0°, bout à 82°.

241. La benzine s'obtient, en même temps que l'acétylène et l'éthylène, dans la décomposition des substances organiques par la chaleur, et on observe surtout sa production lorsque la température est très-haute et très-longtemps soutenue.

Le formène et l'éthylène prennent naissance à une température moins élevée; l'acétylène, qui est plus carburé, se produit à une température plus haute; la benzine et surtout la naphtaline, plus carbonées encore, se forment à un degré de chaleur extrêmement élevé. En un mot, la chaleur chasse l'hydrogène et condense le carbone.

M. Berthelot a préparé la benzine synthétiquement en faisant passer du formène tribromé C^2HBr^3 en vapeur sur du cuivre chauffé au rouge :

$$6\,(C^2HBr^3) + 36\,Cu = C^{12}H^6 + 18\,(Cu^2Br).$$

On peut considérer la benzine comme de l'acétylène condensé $C^{12}H^6 = (C^4H^2)^3$.

Dans l'origine, on préparait la benzine, par un procédé analogue à celui qui fournit le formène, en distillant l'acide benzoïque avec la chaux :

$$C^{14}H^5O^3HO + 2\,CaO = 2\,(CaO, CO^2) + C^{12}H^6.$$

Aujourd'hui, on la retire, en quantités immenses, des huiles de goudron de houille qui se forment dans la fabrication du gaz *de l'éclairage.*

Elle est produite par la haute température à laquelle on distille la houille ; mais cette chaleur donne naissance en même temps à beaucoup d'autres produits. Ce sont d'abord des homologues de la benzine,

le toluène..... $C^{14}H^{8}$,
le xylène..... $C^{16}H^{10}$,
le cumène..... $C^{18}H^{12}$,
le cymène..... $C^{20}H^{14}$;

d'autres carbures, la naphtaline, $C^{20}H^{8}$, l'anthracène ; divers produits sulfurés et notamment le sulfure de carbone ; plusieurs composés oxygénés, le phénol $C^{12}H^{6}O^{2}$, le crésylol $C^{14}H^{8}O^{2}$; des corps azotés, basiques, l'aniline $C^{12}H^{7}Az$, et ses homologues, la toluidine $C^{14}H^{9}Az$, et la xylidine $C^{16}H^{11}Az$.

La benzine se retire, par des distillations fractionnées, des huiles qui sont les plus volatiles (*huiles légères*). On a eu l'idée de chauffer au rouge les huiles restant (*lourdes*), et on produit aujourd'hui par ce moyen de fortes proportions de benzine.

La benzine est un liquide incolore, neutre. Sa densité est 0,89. Elle est à peu près insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Elle dissout le soufre, le phosphore blanc, l'iode, les résines, les corps gras ; cette dernière propriété la fait employer pour détacher. Il faut avoir soin de frotter avec une étoffe poreuse, comme la laine, afin d'enlever la benzine, sans quoi la tache reparaîtrait après l'évaporation du dissolvant.

C'est un corps extrêmement stable. Il brûle avec une flamme fuligineuse.

Si l'on met le feu à un mélange de benzine et de chlore, on obtient du gaz chlorhydrique et un dépôt de charbon.

Le chlore, le brome et l'iode donnent, par adjonction ou par substitution, une foule de dérivés cristallisés, très-intéressants.

L'acide azotique attaque la benzine et fournit des produits de substitution dans lesquels le groupement (AzO^{4}) remplace l'hydrogène, équivalent à équivalent.

Nitrobenzine $C^{12}H^{5}AzO^{4}$. — Ce corps s'obtient en traitant la benzine par l'acide nitrique fumant ; si la benzine est pure, la liqueur s'échauffe sans noircir. Les éléments de l'eau se séparent :

$$C^{12}H^{6} + AzO^{5}HO = C^{12}H^{5}(AzO^{4}) + H^{2}O^{2}.$$

On étend d'eau ; la nitrobenzine se précipite sous forme d'une huile pesante, exhalant l'odeur d'amandes amères : elle sert, sous le nom d'*essence de mirbane*, pour remplacer l'essence

d'amandes amères dans la parfumerie. La nitrobenzine fond à + 3°, elle bout vers 220°. Il faut distiller avec précaution ce composé et tous les produits analogues, contenant de la vapeur nitreuse, car ils sont très-inflammables, et susceptibles de détoner par l'action de l'oxygène du composé nitré sur les éléments combustibles.

Si l'on fait bouillir de la benzine avec un excès d'acide nitrique, 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par la vapeur nitreuse, et on obtient la binitrobenzine,

$$C^{12}H^6 + 2\,AzO^5HO = C^{12}H^4(AzO^4)^2 + 2\,(H^2O^2).$$

M. Zinin a fait voir que les carbures nitrés étaient attaqués par l'acide sulfhydrique, c'est-à-dire par l'hydrogène naissant :

$$C^{12}H^5(AzO^4) + 6\,HS = S^6 + 4\,HO + C^{12}H^7Az.$$

Depuis cette importante découverte, on a remplacé l'hydrogène sulfuré par d'autres agents réducteurs, et aujourd'hui on emploie diverses méthodes, et notamment un procédé, dû à M. Béchamp, qui consiste à distiller 1 partie de nitrobenzine avec 1 partie d'acide acétique à 45°, et 2 parties de copeaux de fer. Le produit distillé est rectifié de nouveau, et si la benzine était pure on obtient une liqueur à peu près incolore, d'une saveur brûlante, d'une odeur forte, d'une densité voisine de celle de l'eau (1,028), à peine soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cette matière, nommée l'*aniline*, bout à 182°. Elle n'agit pas sur le tournesol rouge, mais elle s'unit aux acides, et elle donne des sels cristallisables qui renferment, comme les sels ammoniacaux, un équivalent d'eau si l'acide est oxygéné,

Azotate..... $C^{12}H^7AzHO, AzO^5$.
Chlorhydrate..... $C^{12}H^7Az, HCl$.

L'aniline donne avec le chlore, le brome, l'acide azotique, des produits de substitution nombreux et parfaitement définis. Elle réagit sur les iodures de méthyle, d'éthyle, etc., pour donner des bases méthylées, éthylées, etc.

Aniline..... $C^{12}H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right.$

Méthylaniline..... $C^{14}H^9Az = Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^2\ H^3\\H\end{matrix}\right.$

Éthylméthylaniline..... $C^{18}H^{13}Az = Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^2\ H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right.$

Le radical $(C^{12}\ H^5)^2$ constituant le phényle, l'aniline a reçu le nom de *phénylamine*.

Cette matière a acquis depuis quelques années une importance considérable, parce qu'elle donne naissance à des colorations remarquables sous l'influence des réactifs oxydants. Si l'on ajoute une petite quantité d'aniline à une dissolution de chlorure de chaux, ce liquide se colore en bleu violacé qui disparaît au bout de quelque temps. En 1858, Perkin obtint par l'action du bichromate de potasse un beau violet, qui est désigné dans le commerce sous les noms d'*harmaline*, d'*indisine*, etc. Peu après, Verguin, chimiste de Lyon, obtint une magnifique matière colorante rouge en chauffant de l'aniline avec du bichlorure d'étain. Cette substance, connue sous les noms de *rouge* d'aniline, *fuchsine*, *Magenta*, etc., s'obtient aujourd'hui très-économiquement avec l'acide arsénique au lieu de bichlorure d'étain; cet acide est ramené à l'état d'acide arsénieux. L'aniline du commerce, avec laquelle on produit ces matières colorantes, est loin d'être pure; elle renferme et elle doit renfermer beaucoup de toluidine pour donner un bon rendement en couleur. En effet, M. Hofmann a montré que le rouge d'aniline est un sel d'une base incolore, qu'il a nommée *rosaniline*; ce corps a pour formule

$$C^{40}H^{19}Az^3,$$

et sa production s'explique sans peine par la réaction de la chaleur sur un mélange de ces deux bases :

$$\underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{aniline.}} + \underbrace{2\,(C^{14}H^9Az)}_{\text{toluidine.}} = H^6 + C^{40}H^{19}Az^3.$$

La fuchsine chauffée à 180° avec de l'aniline anhydre donne naissance à du violet, puis à du bleu.

M. Hofmann a montré que la rosaniline donne un très-beau bleu lorsqu'on la fait réagir sur l'iodure d'éthyle.

M. Bardy (maison Poirrier) a découvert récemment un violet d'aniline magnifique, et on a produit dans ces derniers temps des verts, des grenats, des jaunes et des noirs qui ont pour origine l'aniline et par conséquent la benzine.

Ces matières dissoutes dans l'alcool, etc., teignent la laine et la soie directement sans mordant. Ces couleurs sont d'un éclat magnifique, mais leur stabilité est très-faible.

La benzine monobromée traitée par le sodium a donné à

M. Fittig du phényle $(C^{12} H^5)^2$, ce qui fait nommer la benzine de l'hydrure de phényle,

$$\left.\begin{matrix}(C^{12} H^5)\\ H\end{matrix}\right\}$$

La benzine a plusieurs homologues :

le toluène.....	$C^{14} H^8$	= 4 vol. vap.	bouillant à	103°
le xylène.....	$C^{16} H^{10}$	»	»	126°
le cumène.....	$C^{18} H^{12}$	»	»	148°
le cymène.....	$C^{20} H^{14}$	»	»	170°

Ces corps ont des propriétés très-semblables à celles de la benzine.

Phénol, $C^{12} H^6 O^2 = 94$. — On nomme aussi ce corps *l'alcool phénique*, *l'acide phénique*, *l'hydrate de phényle*. Il existe dans le castoreum; on a signalé son existence dans l'urine des herbivores, et dans celle de l'homme. On le retire des portions d'huile de houille bouillant de 170° à 195°; on les agite avec de la soude caustique, on étend d'eau pour séparer les huiles insolubles, et on précipite le phénol, dissous dans l'alcali, en sursaturant la liqueur par de l'acide chlorhydrique.

L'acide salicilique distillé avec un excès de chaux le fournit aussi :

$$C^{14} H^6 O^6 + 2\,CaO = 2\,(CaO, CO^2) + C^{12} H^6 O^2.$$

Ce corps forme de belles aiguilles fusibles à 34°. Il bout à 188°. Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il fournit avec le chlore, le brome, l'iode, des produits nombreux de substitution. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide azotique concentré, tant qu'il se dégage des vapeurs nitreuses, il fournit des cristaux jaune-citron, très-amers, appelés d'abord *l'amer de Welter*, puis l'acide *carbazotique*, et connus aujourd'hui sous le nom d'acide *picrique*. Cet acide est très-employé en teinture, soit directement pour faire les jaunes, soit combiné avec l'indigo pour produire les verts. Ce corps est du phénol trinitré, $C^{12} H^3 (AzO^4)^3 O^2$. L'acide picrique se produit aussi quand la soie, le benjoin, l'aloès, l'indigo, etc., sont traités par l'acide azotique.

Le phénol n'est pas acide, il ne décompose pas les carbonates; il se combine cependant aux alcalis. Il possède certaines

réactions des alcools : de là le nom de phénol, que lui a donné M. Berthelot. Ce corps est le type d'une classe de corps qui contient :

le crésylol retiré de la créosote,
et le thymol — de l'essence de thym.

Le chlorure de chaux colore en bleu le phénol auquel on a ajouté un peu d'ammoniaque. Un copeau de sapin, plongé dans une solution de phénol, puis dans une solution diluée d'acide chlorhydrique, se colore en bleu sous l'influence des rayons solaires.

Action sur l'organisme. — Le phénol appliqué sur la peau détermine une tache blanche. Il coagule l'albumine. Il est employé avec succès comme antiseptique, et le coaltar lui doit probablement cette même faculté. On s'en sert à l'extérieur pour panser les plaies qui suppurent. On l'administre quelquefois pour l'usage interne. A dose élevée il est toxique.

CINQUIÈME SÉRIE.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.

$C^{20} H^{16} = 136$. Cet équivalent représente 4 vol.
Densité rapportée à l'air, 4,7.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 136.
Formule moléculaire, $C^{10} H^{16}$.
Bout vers 160°.

242. Cette essence se retire de plusieurs espèces de la famille des conifères, et notamment des pins, des sapins et des mélèzes. Les essences varient avec la nature du végétal, mais elles ont des caractères communs : ainsi leur composition est la même, leur densité presque identique, leur point d'ébullition très-voisin. Leur pouvoir rotatoire est très-variable. On trouve des carbures isomériques dans d'autres familles, dans les aurantiacées, par exemple : le citron, l'orange, contiennent des carbures très-différents par leur odeur et par certaines autres propriétés physiques, et différents aussi par certains caractères chimiques.

On peut les diviser en trois groupes. Le premier renferme

des carbures dont la formule est $C^{20}H^{16}$ ou $C^{10}H^{8}$; leur point d'ébullition est inférieur à 200°. Telles sont :

	Densité.	Point d'ébullition.
l'essence de térébenthine	0,86..	157° à 160°.
» girofle	0,92..	140° à 145°.
» citron	0,85..	170° à 175°.
» orange	0,83..	175° à 180°.
» genièvre	0,84..	vers 160°.
» bergamote	0,85..	» 183°.
» poivre	0,86..	» 167°.
» élémi	0,85..	» 180°.

Les carbures du second groupe ont pour formule $C^{40}H^{32}$; leur point d'ébullition est supérieur à 200° :

essence de copahu	0,91..	245°.
» cubèbes	0,93..	240°.

Le troisième groupe renferme des hydrocarbures non volatils, tels que

le caoutchouc	0,92,
la gutta percha	0,98.

L'essence de térébenthine de France dévie le plan de polarisation à gauche de 32°; celle d'Amérique dévie de 13° à droite; l'essence de citron exerce une déviation à droite de 50°; la déviation atteint 100° avec l'essence d'élémi.

Les principales différences chimiques sont l'oxydabilité et l'action de l'acide chlorhydrique. L'essence de térébenthine se résinifie rapidement à l'air et devient solide; l'essence de citron n'éprouve qu'un épaississement, et encore faut-il un temps très-long.

Lorsqu'on fait agir le gaz chlorhydrique sur l'essence de térébenthine, il se forme immédiatement un composé cristallisable,

$$C^{20}H^{16}HCl;$$

puis au bout de quelques semaines il se produit un dichlorhydrate,

$$C^{20}H^{16}\,2\,HCl.$$

L'essence de citron donne immédiatement deux dichlorhydrates, l'un liquide, l'autre solide.

L'essence de térébenthine française s'extrait dans le midi du *Pinus maritima*. Lorsque l'arbre a une vingtaine d'années, au

moins, on pratique des incisions dans l'écorce; il s'écoule un liquide épais, appelé *térébenthine*, qu'on recueille dans des vases en terre ou en bois. Lorsque le suintement cesse on fait une entaille au-dessus. Un même arbre rapporte pendant une trentaine d'années.

La térébenthine filtrée sur de la paille est distillée avec de l'eau; il passe à la distillation de l'essence entraînée par l'eau, et il reste dans l'alambic des composés résineux, connus sous le nom de *colophane*.

L'essence, ainsi obtenue et redistillée à feu nu, est un mélange de divers carbures isomériques, et de plusieurs produits oxygénés. Le seul moyen de l'obtenir pure consiste à distiller la térébenthine brute dans le vide parce qu'elle s'altère considérablement, vers son point d'ébullition, sous la pression ordinaire.

L'essence ordinaire est incolore, douée d'une odeur caractéristique. Elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle brûle avec une flamme fuligineuse.

Cette essence se résinifie en s'oxydant à l'air; le même effet se produit plus rapidement avec l'oxyde de plomb et quelques autres oxydes : ce qui fait dire qu'ils rendent les huiles siccatives, et les fait employer dans la peinture. Lorsqu'on abandonne de l'essence à l'air, en présence d'une solution d'indigo, elle absorbe l'oxygène et le cède à l'indigo, qui se décolore en donnant un produit d'oxydation, appelé l'*isatine*; l'essence ne s'altère nullement dans cette circonstance, et une quantité donnée d'essence peut absorber plusieurs centaines de fois son volume d'oxygène et oxyder, pour ainsi dire, une quantité indéfinie d'indigo.

Chauffée vers 300° dans un tube scellé, elle se change en deux produits : un isomère, nommé l'*isotérébenthène*, qui bout à 177° et qui exerce un pouvoir rotatoire de 10° à 15° à gauche; un polymère, le *métatérébenthène*, C^{30} H^{32}, bouillant vers 360°. A une température plus élevée, on obtient divers autres carbures et de l'hydrogène.

Le chlore agit directement sur cette essence pour donner divers chlorures de térébenthine, lesquels soumis à l'action de la potasse en solution alcoolique fournissent des térébenthines chlorées dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par le chlore, équivalent à équivalent.

Lorsque l'on dirige un courant de gaz chlorhydrique dans de l'essence de térébenthine refroidie, il se dissout d'abord, puis

on obtient une combinaison, car il se sépare des cristaux; ces cristaux ont pour formule :

$$C^{20}H^{16}, HCl.$$

Le liquide a la même composition (*camphre artificiel liquide*). Les cristaux ont l'odeur et l'apparence du camphre; aussi leur donne-t-on quelquefois le nom de *camphre artificiel*. Ce corps est lévogyre. Traité au rouge par la chaux, il ne régénère pas l'essence de térébenthine, mais un corps isomère, n'agissant pas sur la lumière polarisée, appelé le *camphylène*.

Le camphre liquide donne dans les mêmes conditions un autre isomère, nommé le *térébylène*.

On obtient un troisième isomère, appelé, par M. Berthelot, le *camphène* en décomposant le camphre solide à une température plus basse (260°). Il est cristallisable, fusible à 45°, volatil à 160°.

Une solution concentrée d'acide chlorhydrique maintenue pendant douze à quinze jours avec une couche mince d'essence pure donne naissance à des cristaux d'un dichlorhydrate,

$$C^{20}H^{16}, 2\,HCl,$$

qui a la composition du camphre de citron,

$$C^{10}H^{8}, HCl.$$

L'un et l'autre traités par du potassium fournissent un hydrocarbure identique.

L'essence de térébenthine agitée avec le tiers de son poids d'acide sulfurique concentré s'échauffe fortement. Si l'on ajoute de l'eau, l'acide sulfurique se dissout, et se retrouve en totalité, et il se sépare une huile. Ce liquide contient des isomères de l'essence : le *térébène*, bouillant à 160°, qui est inactif, et qui donne avec le gaz chlorhydrique le composé $(C^{20}H^{16})^2, HCl$; le *colophène*, $C^{40}H^{32}$ (M. H. Deville), et divers produits plus condensés. Le térébène s'obtient mieux, et plus pur, en remplaçant l'acide sulfurique par le fluorure de bore.

L'acide azotique, ou mieux, le mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique enflamment l'essence de térébenthine.

En mêlant 4 p. d'essence, 1 p. d'acide nitrique et 2 p. d'alcool, il se forme à la longue des cristaux qui ont pour formule,

$$C^{20}H^{16}\,6\,HO.$$

Il convient de les représenter par

$$C^{20}H^{20}O^{4} + 2\,HO,$$

car chauffés au-dessus de 100° ils donnent le composé

$C^{20}H^{20}O^4$.

Emplois médicaux. — La térébenthine du pin mariti est un corps excitant : on l'administre contre les névralg pour le traitement des douleurs rhumatismales (*baume de L raventi*). On l'emploie quelquefois en potion contre le ténia, en pommade pour le traitement de certains ulcères.

La térébenthine brute sert à faire une eau hémostatiq Trousseau employait le sirop de térébenthine pour le tra ment des catarrhes chroniques de la vessie. On en fait des lules, contenant jusqu'à la moitié de leur poids de magnési

En résumé, les térébenthines et leurs essences agis comme dérivatifs et rubéfiants. Elles ont une action marq sur les muqueuses. On ne les emploie pas fréquemment.

AUTRES SÉRIES D'HYDROCARBURES.

Le cinnamène $C^{16}H^8 = 4$ vol. forme le type d'une sixi famille, dont on a encore peu de termes.

On obtient le cinnamène en distillant l'acide cinnamique a de la chaux.

La naphtaline $C^{20}H^8 = 4$ vol. vap. constitue un septi type. C'est une matière cristallisée, en feuillets très-beaux, qu rencontre abondamment dans l'huile de houille, et à laqu on n'a pas encore trouvé d'emploi. Laurent a une part co dérable dans l'établissement de la loi des substitutions, pa découverte d'un nombre considérable de dérivés chlorés, b més, iodés de ce corps, aussi remarquables par la beauté leurs formes que par la régularité de leurs formules.

La naphtaline fond à 79° et distille à 220°.

RÉSINES. BAUMES. GOMMES-RÉSINES.

243. Ces corps sont des produits d'oxydation des essences. donne le nom de *gommes-résines* aux résines qui contien un suc gommeux, et celui de baumes aux résines qui ren ment de l'acide benzoïque ou de l'acide cinnamique.

Les résines sont des corps plus ou moins colorés, durs cassants. Elles sont fusibles, non volatiles ; elles brûlent à une flamme fuligineuse. Elles sont insolubles dans l'eau, gé ralement solubles dans l'alcool, l'éther et les essences.

Plusieurs sont acides. C'est le cas de la plus importante *toutes*, la résine du pin, appelée colophane, arcanson, de laque *on* a retiré trois acides isomères, les acides pinique, sylvi

pimarique, C^{40} H^{30} O^4. Elle forme le résidu fixe de la distillation de l'essence de térébenthine. Elle sert à faire les vernis, la cire à cacheter, et des combinaisons avec les alcalis, appelées savons de résines.

Voici le nom et l'origine des principales résines :

Le **succin**, résine fossile qu'on trouve, dans les lignites ou dans les sables d'alluvion de la Baltique, en rognons jaunes, semblables à la gomme.

La **résine animé**, qui provient de l'*Hymenæa courbaril* (Légumineuses).

La **sandaraque** — du *Thuya articulata* (Conifères).

La **résine élémi** — des *Amyris* ou *icica* (Térébinthacées).

La **résine copal** — des *Hymenæa* (Légumineuses).

La **résine tacamaque** — du *Fagara octandra* (Xanthoxylées).

Le **sang-dragon** — du *Ptérocarpus draco* (Légumineuses), et du *Calamus draco* (Palmiers).

La **gomme laque**, qui exsude du *Croton lacciferum* (Euphorbiacées) et de divers *Ficus* (Artocarpées), par suite de la piqûre d'un hémiptère (*Coccus lacca*).

Le **ladanum**, qui s'écoule du *Cistus creticus* (Cistinées).

La **poix de Bourgogne**, qui suinte de l'*Abies excelsa* (Conifères).

Le **mastic**, exsudation du *Pistacia lentiscus* (Térébinthacées).

GOMMES-RÉSINES.

Les principales sont :

La **gomme-gutte**, fournie par l'*Hébradendron cambogiodes* (Guttifères).

La **scammonée**, fournie par le *Convolvulus scammonia* (Convolvulacées).

La **gomme ammoniaque**, fournie par le *Dorema ammoniacum* (Ombellifères).

Le **galbanum**, fourni par le *Bubon galbanum* et le *Galbanum officinale* (Ombellifères).

L'**opopanax**, fourni par l'*Opopanax chironium* (Ombellifères).

Le **sagapenum**, fourni par un *Ferula* (Ombellifères).

Le **bdellium**, fourni par l'*Heudelotia africana* (Térébinthacées).

L'**asa fœtida**, fournie par les *Ferula assa fœtida et orientalis* (Ombellifères).

La **myrrhe**, fournie par le *Balsamodendrum myrrha* (Térébinthacées).

L'**euphorbe**, fournie par divers *Euphorbia* (Euphorbiacées).

BAUMES.

Les principaux *sont le baume du Pérou*, de Tolu, du Canada, le *Styrax et le benjoin.*

ALCOOLS.

On donne ce nom à une classe de corps, aussi importants que nombreux, qui ont pour caractère essentiel de réagir sur les acides pour donner de l'eau et des corps nommés *éthers*.

ALCOOLS MONOATOMIQUES.

244. Ces corps, qui ont pour type l'alcool ordinaire, sont caractérisés par ce fait, qu'ils renferment 2 équivalents d'oxygène, et qu'ils ne peuvent donner avec les acides monobasiques qu'un seul éther.

On peut les obtenir par des procédés synthétiques dus à M. Berthelot :

1° Par oxydation des hydrocarbures : le gaz des marais, C^2H^4, fixe 2 équivalents d'oxygène et donne l'alcool méthylique.

2° En fixant les éléments de l'eau sur les dérivés monochlorés, monobromés, ou monoïodés sur ces hydrocarbures :

$$C^2H^3Cl + H^2O^2 = C^2H^4O^2 + HCl.$$

Cette méthode est applicable à tous les hydrocarbures.

Ainsi, l'éthylène peut être combiné à l'acide iodhydrique :

$$C^4H^4 + HI = C^4H^5I.$$

L'iodure d'éthyle chauffé avec de la potasse fournit l'alcool :

$$C^4H^5I + KOHO = KI + C^4H^6O^2.$$

3° En fixant les éléments de l'eau directement sur les hydrocarbures,

$$C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2.$$

Cette méthode ne réussit pas avec les hydrocarbures de la série du gaz des marais.

Voici la liste des alcools divisée par séries :

1re *série*. Leur formule générale est $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

Alcool méthylique (*esprit de bois*).....	$C^2H^4O^2$.
» éthylique (esprit-de-vin).....	$C^4H^6O^2$.
» propylique.....	$C^6H^8O^2$.

pimarique, C^{40} H^{30} O^4. Elle forme le résidu fixe de la distillation de l'essence de térébenthine. Elle sert à faire les vernis, la cire à cacheter, et des combinaisons avec les alcalis, appelées savons de résines.

Voici le nom et l'origine des principales résines :

Le **succin**, résine fossile qu'on trouve, dans les lignites ou dans les sables d'alluvion de la Baltique, en rognons jaunes, semblables à la gomme.

La **résine animé**, qui provient de l'*Hymenæa courbaril* (Légumineuses).

La **sandaraque** — du *Thuya articulata* (Conifères).

La **résine élémi** — des *Amyris* ou *icica* (Térébinthacées).

La **résine copal** — des *Hymenæa* (Légumineuses).

La **résine tacamaque** — du *Fagara octandra* (Xanthoxylées).

Le **sang-dragon** — du *Ptérocarpus draco* (Légumineuses), et du *Calamus draco* (Palmiers).

La **gomme laque**, qui exsude du *Croton lacciferum* (Euphorbiacées) et de divers *Ficus* (Artocarpées), par suite de la piqûre d'un hémiptère (*Coccus lacca*).

Le **ladanum**, qui s'écoule du *Cistus creticus* (Cistinées).

La **poix de Bourgogne**, qui suinte de l'*Abies excelsa* (Conifères).

Le **mastic**, exsudation du *Pistacia lentiscus* (Térébinthacées).

GOMMES-RÉSINES.

Les principales sont :

La **gomme-gutte**, fournie par l'*Hébradendron cambogiodes* (Guttifères).

La **scammonée**, fournie par le *Convolvulus scammonia* (Convolvulacées).

La **gomme ammoniaque**, fournie par le *Dorema ammoniacum* (Ombellifères).

Le **galbanum**, fourni par le *Bubon galbanum* et le *Galbanum officinale* (Ombellifères).

L'**opopanax**, fourni par l'*Opopanax chironium* (Ombellifères).

Le **sagapenum**, fourni par un *Ferula* (Ombellifères).

Le **bdellium**, fourni par l'*Heudelotia africana* (Térébinthacées).

L'**assa fœtida**, fournie par les *Ferula assa fœtida et orientalis* (Ombellifères).

La **myrrhe**, fournie par le *Balsamodendrum myrrha* (Térébinthacées).

L'**euphorbe**, fournie par divers *Euphorbia* (Euphorbiacées).

BAUMES.

Les principaux sont le baume du *Pérou*, de *Tolu*, du *Canada*, le *Styrax* et le *benjoin*.

ou 95 centièmes du sucre employé ; mais, outre l'alcool et l'acide carbonique, il se forme toujours de l'acide succinique, de la glycérine et de la levûre ; ces produits correspondent à 5 ou à 6 pour 100 du sucre. Nous n'en sommes plus réduits, grâce à M. Pasteur, à dire que la levûre agit par sa présence. Ce dédoublement est un phénomène corrélatif du développement vital de cellules végétales qui constituent la *levûre* ou le *ferment alcoolique*.

Quelquefois on trouve le sucre dans des produits naturels (raisins, betteraves) ; souvent on fabrique du glucose avec la fécule, les grains pour le changer ensuite en alcool ; on retire beaucoup d'alcool aujourd'hui des mélasses de betterave. L'alcool produit par la fermentation est très-étendu d'eau ; on l'en sépare par distillation. Cette opération s'exécute aujourd'hui dans des alambics dont la construction est basée sur un principe donné par Adam de Montpellier, et qui ont été perfectionnés par Laugier, Derosne, Dubrunfaut, etc. Le liquide alcoolique n'arrive dans la chaudière, placée sur le foyer, qu'après avoir servi à rafraîchir les serpentins à travers lesquels passe la vapeur d'alcool produite, et après avoir séjourné dans des chaudières supérieures, où il a dégagé la majeure partie de l'alcool. Quant à l'eau, dont la volatilité est moindre que celle de l'alcool, elle retombe dans les chaudières, d'où on la soutire.

L'application rationnelle de cette méthode distillatoire permet d'obtenir des liquides contenant jusqu'à 90 pour 100 d'alcool, mais il est difficile d'aller au delà de ce point de concentration. Pour préparer l'alcool anhydre, on doit faire usage de substances avides d'eau. Le chlorure de calcium anhydre ne convient pas, parce qu'il s'unit avec l'alcool. Le sulfate de cuivre anhydre, le carbonate de potasse desséché, la chaux vive ne produisent pas de l'alcool tout à fait anhydre. Le seul moyen de préparer l'alcool absolu consiste à agiter l'alcool très-concentré avec des fragments de baryte anhydre. On distille ensuite, mais la liqueur s'épaissit bientôt, par suite du dépôt d'une combinaison solide d'alcool et de baryte, et il se produit des soubresauts qui risquent de briser la cornue, de sorte qu'il convient à ce moment de décanter, et de distiller le liquide limpide.

Il est rare qu'on ait besoin d'alcool absolument anhydre. On obtiendra de l'alcool à 97° en faisant macérer de l'alcool à 85° pendant deux jours avec de la chaux, ou mieux avec le sixième ou le septième de son poids de carbonate de potasse desséché, puis en le distillant au bain-marie.

L'alcool absolu est un liquide incolore, plus mobile que l'eau,

doué d'un odeur spiritueuse, agréable, et d'une saveur brûlante. Il bout à 78°,4. Il est neutre. Il est combustible, et il brûle avec une flamme peu éclairante.

Il est assez avide d'eau pour s'échauffer au contact de ce liquide, et pour attirer l'humidité de l'air. Il se contracte en se mélangeant à l'eau; le maximum de contraction a lieu entre 100 vol. d'alcool absolu et 116 vol. d'eau.

La richesse des mélanges d'alcool et d'eau s'évalue par des aréomètres. On employait autrefois le pèse-esprit de Cartier ; on ne se sert plus guère aujourd'hui que de l'aréomètre centésimal de Gay-Lussac. Cet appareil ne donne exactement la teneur en alcool que si la température est de 15°, parce que la dilatation de l'alcool varie considérablement avec la température.

Des corrections sont nécessaires pour les autres températures ; ces corrections ont été calculées par Gay-Lussac et se trouvent dans des tables. L'alcoomètre ne donne des résultats exacts que si le liquide essayé est un mélange d'alcool et d'eau, et on ne peut pas s'en servir pour l'analyse des vins, de la bière, etc., parce que ces liquides contiennent des sels, des matières colorantes qui modifient la densité du mélange d'eau et d'alcool. On soumet ces liquides à la distillation dans de petits alambics, dont le dessin ci-joint donne une idée (*fig.* 98).

Fig. 98.

On introduit le liquide dans l'éprouvette jusqu'au trait *a*, et on le verse dans le ballon. On chauffe, et l'on distille jusqu'à ce que le liquide affleure à la division 1/2. On rajoute de l'eau jusqu'au

trait *a*, on agite et on prend le titre à l'alcoomètre. Il n'est même pas nécessaire de distiller la moitié de la liqueur; Gay-Lussac a reconnu que tout l'alcool passe dans le premier tiers.

On nomme *esprits* des mélanges d'eau et d'alcool renfermant plus d'alcool que d'eau; les *eaux-de-vie* contiennent plus d'eau que d'alcool.

Le titre alcoolique des liquides consommés en boissons est variable :

Vins de Madère.....	20	pour	100	environ.
» Malaga.....	14	à	16	»
» Bourgogne...	9	à	13	»
» Bordeaux...	7,5	à	12	»
Cidre.....	2	à	7	»
Bière.....	1	à	8	»

L'alcool dissout la potasse, la soude, la baryte, quelques azotates, beaucoup de chlorures, différents sels oxygénés, et divers gaz. En réalité, il se produit avec plusieurs de ces matières de véritables combinaisons chimiques; c'est ce qui arrive avec la chaux, le chlorure de calcium et l'azotate de magnésie. Il se mêle en toutes proportions à l'éther.

Les propriétés chimiques de l'alcool sont très-intéressantes. Sa formule est $C^4H^6O^2$; 46 grammes de ce gaz occupent le même volume que 2 grammes d'hydrogène, ou bien, un litre d'alcool pèse autant que 23 litres d'hydrogène.

La vapeur d'alcool est décomposée par son passage dans un tube chauffé au rouge; il se forme de l'hydrogène, du gaz des marais, de l'oxyde de carbone, de petites quantités de naphtaline, de benzine et d'acide phénique.

4 volumes de vapeur d'alcool exigent 12 volumes d'oxygène pour être complétement brûlés, c'est-à-dire 3 fois le volume :

$$C^4H^6O^2 + O^{12} = 2\,C^2O^4 + 3\,H^2O^2.$$

L'alcool s'altère à la longue en présence de l'air et de l'eau, et donne des composés acides. Cette action est rapide si l'on place dans la vapeur d'alcool une spirale de platine préalablement rougie. Piquez une petite spirale de platine dans la mèche d'une lampe à alcool, allumez la lampe, puis soufflez-la; vous verrez la spirale rester incandescente, surtout si vous avez soin de placer autour de la mèche un verre percé aux deux bouts qui fait tirage et modère le refroidissement produit par l'air. Le platine divisé agit plus énergiquement encore; si l'on fait

tomber goutte à goutte de l'alcool très-concentré dans une capsule contenant du noir de platine, on le voit rougir; des fumées se produisent, et se condensent bientôt en un liquide acide contenant surtout de l'aldéhyde et de l'acide acétique.

La même oxydation a lieu quand l'alcool étendu est abandonné à l'air en présence d'un mycoderme (*mycoderma aceti*) (M. Pasteur). Telle est la base de la fabrication des vinaigres de vin et d'alcool.

Les mêmes matières se forment encore lorsqu'on distille de l'alcool avec un mélange de bioxyde de manganèse, ou de bichromate de potasse, et d'acide sulfurique; il se produit aussi pendant ces réactions de l'éther acétique et de l'acétal.

Il se passe une réaction analogue lorsque l'on fait agir le chlore sur l'alcool. Outre les produits précédents, il se forme du chloral, corps qui peut être envisagé comme de l'aldéhyde trichloré, $C^4 H Cl^3 O^2$.

L'acide nitrique fumant réagit sur l'alcool, avec une véritable explosion; il convient donc de n'attaquer l'alcool que par de l'acide nitrique peu concentré. Il se forme de l'aldéhyde, de l'acide acétique, de l'éther acétique, de l'éther nitreux provenant de l'action de l'alcool sur les vapeurs nitreuses, et de l'acide oxalique.

La soude, la potasse attaquent l'alcool à froid, car les solutions alcooliques de soude et de potasse brunissent avec le temps : il se forme de l'acétate de potasse et des résines. Si l'on fait passer de la vapeur d'alcool sur de la chaux sodée chauffée fortement, il se produit de l'hydrogène, et de l'acétate alcalin, qui se décomposerait lui-même à une température plus élevée en gaz des marais et en eau sous l'influence de l'hydrogène.

Le chlorure de chaux réagit sur l'alcool pour donner le chloroforme (256).

Lorsqu'on a dissous de l'argent ou du mercure dans l'acide azotique et que l'on ajoute de l'alcool à 90° dans la solution refroidie, une vive ébullition se déclare, et il se dépose bientôt un précipité cristallin explosible à 185° ou par le choc. Ce corps est le fulminate de mercure, corps que l'on considère comme dérivé du cyanure de méthyle, $C^2 H^3 Cy$, par la substitution de 1 équivalent de vapeurs nitreuses et de 2 équivalents de mercure à 3 équivalents d'hydrogène, et dont la formule est alors

$$C^2 (Az O^4) Hg^2 Cy.$$

Le potassium attaque l'alcool absolu et se dissout en déga-

geant de l'hydrogène ; il se sépare par le refroidissement de l'éthylate de potasse (*alcool potassé*), $C^4\,H^5\,K\,O^2$. Le sodium se comporte de la même manière. Ces composés au contact de l'eau régénèrent l'alcool, et donnent de la potasse.

Les acides attaquent l'alcool, et fournissent les éthers dont nous allons faire l'étude.

Action sur l'économie. Emplois de l'alcool en pharmacie. — L'alcool coagule le sang ; aussi produit-il instantanément la mort lorsqu'on l'injecte dans les veines. C'est un excitant énergique. On a vu l'ingestion d'une forte dose de liqueur alcoolique amener la mort en une demi-heure. L'écume sort de la bouche, des selles involontaires ont lieu, et le malheureux succombe dans une insensibilité complète et un coma profond.

Sa puissance dissolvante le fait employer fréquemment en médecine, et on nomme *teintures alcooliques* les solutions des médicaments dans ce liquide. On ne devrait employer en pharmacie que de l'alcool de vin ; on doit proscrire tout alcool de goût fade ou mauvais, ou se troublant par l'eau. Il faut l'avoir préalablement soumis à la distillation au bain-marie.

L'alcool dont on fait usage doit être à un titre variable suivant la nature de la matière à dissoudre. S'agit-il d'une résine ou d'un corps tout à fait insoluble dans l'eau, on préférera un alcool très-concentré. On choisira au contraire un alcool plus ou moins étendu lorsqu'on se proposera de dissoudre une matière soluble dans l'alcool et dans l'eau.

Il n'agit pas seulement comme dissolvant, mais encore comme agent de conservation des matières organiques : double propriété qui le rend précieux pour la préparation des médicaments.

Le Codex indique l'alcool à 60, à 80 et à 90 degrés centésimaux.

Parmi les liqueurs pharmaceutiques qui contiennent de l'alcool on distingue : les *alcoolés*, ou simples solutions, le nom d'*alcoolatures* se donne aux teintures faites avec les plantes fraîches ; les *alcoolats*, préparations dans lesquelles on fait distiller l'alcool sur les substances ; les *vins* médicinaux : ces derniers contiennent les divers principes des vins. Tous ces médicaments doivent être préparés dans des vases bouchés et à la température ordinaire.

ÉTHERS.

245. On donne ce nom à des produits formés par l'action des alcools sur les acides, qui contiennent les éléments de l'alcool et de l'acide, moins une certaine quantité d'eau. Ce sont des corps comparables aux sels, car ceux-ci renferment aussi les éléments de la base et de l'acide hydratés avec lesquels on les produit, moins une certaine quantité d'eau.

$$\left\{\begin{array}{l}\underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{éther chlorhydrique.}} = C^4H^6O^2 + HCl - H^2O^2.\\ KCl = KOHO + HCl - H^2O^2.\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l}\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{éther acétique.}} = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - H^2O^2.\\ \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{acétate de potasse.}} = KOHO + C^4H^4O^4 - H^2O^2.\end{array}\right.$$

De même que les sels sont susceptibles de fixer les éléments de l'eau et de régénérer la base et l'acide, les éthers peuvent reconstituer l'alcool et l'acide en s'unissant aux éléments de l'eau. Mais les éthers diffèrent essentiellement des sels en ce que les propriétés de l'acide sont complétement masquées: ainsi, l'éther chlorhydrique ne précipite pas par les sels d'argent comme le font les chlorures.

Une molécule d'alcool peut agir sur une molécule de ce même alcool et donner un corps, improprement appelé l'éther sulfurique, qui dérive de l'alcool comme les éthers :

$$C^8H^{10}O^2 = 2\,C^4H^6O^2 - H^2O^2.$$

Les éthers sont le plus souvent liquides ; ils sont très-peu solubles dans l'eau, tandis qu'ils se dissolvent bien dans l'alcool et dans l'éther.

Ils sont destructibles à la longue par l'eau et ils régénèrent l'alcool; les alcalis activent la réaction :

$$C^8H^8O^4 + KOHO = C^4H^6O^2 + KO,C^4H^3O^3.$$

L'ammoniaque ne se comporte pas avec ces corps comme la potasse et la soude; il se produit un *amide*, substance qui diffère du sel ammoniacal correspondant à cet acide par l'élimination de l'eau :

$$C^8H^8O^4 + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^4H^3O^2, AzH^2}_{\text{acétamide.}};$$

aussi obtient-on souvent les amides en chauffant les sels ammoniacaux. Le premier amide connu, l'oxamide, a été préparé de cette façon en 1830 par M. Dumas.

Les équations précédentes représentent le mode de génération des éthers, et c'est un point capital qu'on ne doit pas oublier. On a représenté aux diverses époques les éthers par des systèmes de formules différents.

246. **Constitution des éthers.** — 1° M. Dumas a assimilé autrefois les éthers aux sels ammoniacaux en faisant jouer à l'éthylène C^4H^4 le rôle que remplit le corps AzH^3 dans les sels ammoniacaux; de même que le chlorhydrate d'ammoniaque a pour formule

$$AzH^3, HCl,$$

l'éther chlorhydrique se représente par

$$C^4H^4, HCl.$$

L'éther acétique devient

$$C^4H^4, C^4H^4O^4,$$

comme l'acétate d'ammoniaque est

$$AzH^3, C^4H^4O^4.$$

Dans cette notation l'alcool est représenté par

$$C^4H^4(H^2O^2).$$

Ce système est abandonné aujourd'hui malgré des avantages réels : car, ainsi que l'a fait remarquer M. Berthelot, cette dernière formule montre que l'on pourra remplacer dans l'alcool H^2O^2 par une quantité d'un autre corps, $C^4H^4O^4$, HCl, etc., occupant le même volume; il n'introduit pas dans les formules une foule de symboles représentant des radicaux fictifs que les élèves et beaucoup de chimistes finissent par croire existants et par confondre avec les corps réels; ces formules indiquent à première vue l'acide et l'alcool qui forment les éthers.

2° Berzelius a donné aux éthers des formules dualistiques comparables à celles des sels dans la nomenclature ordinaire;

ce qui revient à dire qu'il suppose que l'acide et l'alcool perdent l'un et l'autre de l'eau dans la réaction par laquelle ils fournissent les éthers :

Chlorure d'ammonium.....	AzH^4Cl,
Chlorure d'éthyle (*éther chlorhydrique*).	C^4H^5Cl.
Acétate d'ammoniaque.....	$AzH^4O, C^4H^3O^3$,
Acétate d'éthyle (*éther acétique*).....	$C^4H^5O, C^4H^3O^3$.

C^4H^5 est un radical composé, nommé l'éthyle, jouant le rôle des corps simples ou métalliques : c'est l'application de la théorie de l'ammonium aux éthers.

3° On adopte aujourd'hui de préférence le système de notation typique de Gerhardt, que nous avons fait connaître (236).

L'alcool, les acides dérivent de l'eau :

$$\text{Eau}..... \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

$$\text{Alcool}..... \quad \left.\begin{matrix} (C^4H^5) \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

$$\text{Acide acétique}. \quad \left.\begin{matrix} (C^4H^3O^2) \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Les éthers formés par les acides oxygénés (*éthers composés*) appartiennent au même type :

$$\text{Éther acétique}. \quad \left.\begin{matrix} (C^4H^5) \\ (C^4H^3O^2) \end{matrix}\right\} O^2.$$

Les éthers formés par les hydracides (*éthers simples*) se rattachent au type de l'acide chlorhydrique ou de l'hydrogène, comme les chlorures :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} (C^4H^5) \\ Cl \end{matrix}\right\}.$$

Ce système a le grave inconvénient de rapporter les éthers à deux types différents ; or nous avons vu qu'ils se forment d'après une équation génératrice unique (245).

Propriétés des éthers. —L'oxygène agit faiblement sur les éthers ; on obtient dans certains cas de l'aldéhyde $C^4H^4O^2$, qui à son tour peut être transformé en acide acétique.

Le chlore agit sur les éthers composés en se substituant, soit à l'hydrogène de l'éther, équivalent à équivalent, soit à l'hydrogène de l'acide, soit à l'hydrogène de l'un et de l'autre. Ainsi, le chlore en agissant sur l'éther acétique donne d'abord le com-

posé $C^4H^3Cl^2O$, $C^4H^3O^3$. L'action prolongée du chlore sous l'influence du soleil fournit l'éther acétique perchloré,

$$C^4Cl^5O, C^4Cl^3O^3 = C^8Cl^8O^4.$$

L'éther oxalique fournit l'éther oxalique perchloré,

$$C^{12}Cl^{10}O^8.$$

247. **Préparation des éthers.** — Pour préparer les éthers on fait d'ordinaire réagir l'alcool sur l'acide, ou sur un sel de cet acide auquel on ajoute de l'acide sulfurique.

Si l'acide est peu énergique, on lui ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique.

M. Berthelot a montré que l'éthérification de beaucoup d'acides faibles, qui est impossible à la pression ordinaire, se déclare en les chauffant vers 160° à 220° dans des tubes scellés.

M. Wurtz a établi que les acides s'éthérifient lorsqu'on chauffe leur sel d'argent avec de l'iodure d'éthyle dans des tubes scellés.

Souvent on prépare les éthers en distillant un sel avec de l'éthylsulfate de potasse,

$$\underbrace{C^4H^5OHO,S^2O^6}_{\text{éthylsulfate de potasse.}} + KCy = \underbrace{C^4H^5Cy}_{\text{cyanure d'éthyle.}} + KOHO,S^2O^6.$$

ÉTHER CHLORHYDRIQUE ou CHLORURE D'ÉTHYLE.

$C^4H^5Cl = 64,5$. Cet équivalent représente 4 vol.
Densité rapportée à l'air, 2,22.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids moléculaire, 64,5.
Formule moléculaire, C^2H^5Cl.
Il bout à 11°.

Ce corps se forme en petite quantité lorsqu'on fait agir l'éthylène sur l'acide chlorhydrique.

Pour le préparer on sature avec du gaz chlorhydrique de l'alcool contenu dans un flacon entouré d'eau froide, puis on distille le mélange après 10 à 15 heures de contact. A cet effet on place dans une cornue l'alcool saturé, et on chauffe légèrement; on lave le gaz dans un flacon plein d'eau, et refroidi, qui retient l'acide chlorhydrique resté libre; on force le gaz à passer dans une éprouvette contenant du chlorure de calcium fondu, et on le recueille dans un récipient entouré d'un mélange de glace et de sel :

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + H^2O^2.$$

C'est un liquide d'odeur agréable, très-mobile. La chaleur rouge le détruit en éthylène et en gaz chlorhydrique. Il est combustible et brûle avec une flamme fuligineuse verte; cette teinte se produit avec les divers composés du chlore. L'eau en dissout le cinquantième de son volume; l'alcool le dissout parfaitement.

Il fournit avec le chlore une série complète et régulière de produits de substitution qui ne sont pas identiques, mais isomères avec les produits chlorés de l'éthylène. Leurs formules sont :

$$C^4 H^4 Cl^2,$$
$$C^4 H^3 Cl^3,$$
$$C^4 H^2 Cl^4,$$
$$C^4 H\ Cl^5.$$

Le dernier produit C^4Cl^6 est identique. Ce sesquichlorure chauffé au rouge se transforme en protochlorure $C^4\ Cl^4$ et en chlore.

Ce composé mis en solution dans l'eau, dans l'alcool ou dans l'éther, ne précipite pas le nitrate d'argent.

ÉTHER IODHYDRIQUE OU IODURE D'ÉTHYLE.

$C^4 H^5 I = 156$. Cet équivalent représente 4 volumes.
Densité rapportée à l'air, 5,45.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 156.
Formule moléculaire, $C^2 H^5 I$.
Bout à 62°,2.

248. On l'obtient en faisant réagir l'alcool sur l'iodure de phosphore. L'action est violente avec le phosphore blanc; elle est beaucoup moins forte avec le phosphore rouge. On place dans une cornue 600 gr. d'alcool très-concentré, 140 grammes de phosphore amorphe, et on ajoute à ce mélange, en cinq à six fois, 450 gr. d'iode. On distille presque à sec. Le produit condensé dans le récipient est lavé avec de l'eau contenant un peu de potasse, puis avec de l'eau pure; il est desséché sur du chlorure de calcium, puis redistillé. L'iodure d'éthyle est liquide, incolore. Il se colore à la lumière en se décomposant légèrement: on le décolorera en l'agitant avec une solution alcaline qui absorbe l'acide mis en liberté. Il brûle avec une flamme verte et un dépôt d'iode.

Il réagit sur l'ammoniaque en solution alcoolique ou même aqueuse, *et il fournit l'éthylamine*. Cet alcali est attaqua-

ble à son tour par l'iodure d'éthyle et donne la diéthylamine, qui par l'action de ce corps produit la triéthylamine et l'oxyde de tétréthylammonium. La connaissance de ces faits et leur application aux autres iodures sont la base d'une méthode générale de préparation des alcalis organiques due à M. Hofmann.

Radicaux organométalliques composés. — L'iodure d'éthyle attaque le smétaux, et fournit une classe nouvelle de corps appelés les *radicaux organométalliques*. On ne trouve aucun de ces corps dans la nature. Ils dérivent des éthers iodhydriques par la substitution d'un métal à l'iode. Cette substitution n'a pas toujours lieu à équivalents égaux :

$$2\,Zn + C^4H^5I = C^4H^5Zn + ZnI.$$
$$5\,Sn + 3\,(C^4H^5I) = (C^4H^5)^3Sn^2 + 3\,SnI.$$

Ces corps peuvent être considérés comme les éthers des composés hydrogénés. Considérons, par exemple, la triéthylphosphine : elle dérive de l'action du phosphure d'hydrogène PhH^3 sur l'alcool avec élimination d'eau, comme un éther :

$$Ph\,(C^4H^5) = PhH^3 + 3\,(C^4H^6O^2) - 3\,H^2O^2.$$

On obtient ces radicaux métalliques par diverses méthodes :

1° Par l'action du métal sur l'iodure ; ex. le zinc-éthyle

$$C^4H^5I + 2\,Zn = C^4H^5Zn + ZnI.$$

Dans certains cas, avec l'étain par exemple, la réaction n'est pas aussi nette, et il se forme, outre l'iodure de stannéthyle, des iodures de stannéthyles différemment condensés.

2° On traite le métal par un autre radical ; ainsi on prépare le sodium-éthyle par l'action du sodium sur le zinc-éthyle,

$$C^4H^5Zn + Na = Zn + C^4H^5Na.$$

3° On décompose un radical composé par un chlorure métallique,

$$3\,(C^4H^5Zn) + PhCl^3 = 3\,ZnCl + (C^4H^5)^3Ph.$$

4° On obtient le stannéthyle en plongeant une lame de zinc dans un sel soluble de ce radical ; le radical se précipite sous forme d'un liquide huileux.

Le premier radical connu a été le cacodyle $As(C^2H^3)^2$; il a été obtenu en distillant l'acide arsénieux avec l'acétate de potasse.

Les radicaux se combinent aux métalloïdes avec plus ou moins d'énergie : le zinc-éthyle, le cacodyle prennent feu dans l'air, ils décomposent l'eau. Les produits d'oxydation varient

avec la nature du corps qui entre dans ces composés : le zinc-éthyle fournit le corps

$$C^4 H^5 Zn O^2,$$

qui au contact de l'eau produit de l'alcool et de l'oxyde de zinc,

$$C^4 H^5 Zn O^2 + H O = C^4 H^6 O^2 + Zn O.$$

Les métaux moins oxydables, tels que l'étain, le plomb, le mercure, donnent des oxydes qui jouent le rôle de bases, et qui, en un mot, se comportent comme les oxydes des métaux qu'ils renferment. Enfin, les radicaux formés par les métalloïdes, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, donnent avec l'oxygène des composés qui ont généralement les caractères des acides.

Pour préparer le zinc-éthyle, on introduit dans des tubes en verre fort, ou dans un appareil en cuivre, du zinc en grenaille et un mélange d'iodure d'éthyle et d'éther ordinaire parfaitement secs. On clôt hermétiquement les tubes ou l'appareil ; on chauffe pendant quinze à vingt heures à 120°, puis on distille dans un courant de gaz carbonique le produit obtenu.

Si le vase et les matières n'étaient pas absolument secs, l'appareil pourrait éclater parce que l'eau fournit de l'oxyde de zinc et du gaz hydrure d'éthyle $C^4 H^6$.

Le zinc-éthyle est le premier radical organométallique connu ; c'est M. Frankland qui en a fait la découverte. Il se présente sous forme d'un liquide bouillant à 118°. Sa densité est représentée par le nombre 4,259. La formule $C^4 H^5 Zn$ doit être doublée, car elle représente 2 volumes de vapeur. Ce corps fournit avec le sodium du sodium-éthyle, avec les chlorures de phosphore et d'arsenic, la triéthylphosphine $Ph (C^4 H^5)^3$ et la triéthylarsine $As (C^4 H^5)^3$.

Le mercure-méthyle traité par l'iode fournit un hydrocarbure qui a la formule du méthyle, $C^2 H^3$.

ÉTHER CYANHYDRIQUE ou CYANURE D'ÉTHYLE.

$C^4 H^5 C^2 Az.$

249. Cet éther s'obtient en chauffant au bain-marie de l'éther iodhydrique avec une solution alcoolique de cyanure de potassium (247). Au bout de quelques heures l'iode est précipité à l'état d'iodure de potassium.

C'est un liquide incolore, d'odeur alliacée, bouillant à 82°. Il ne se décompose pas comme les autres éthers sous l'influence de la potasse ; il agit dans ce cas à la façon de l'acide cyanhydrique :

il se produit de l'ammoniaque et l'acide correspondant à l'alcool homologue supérieur,

$$C^2Az, C^4H^5 + 2(H^2O^2) = AzH^3 + \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{acide propionique.}}$$

M. Meyer avait observé, il y a quelques années, que lorsqu'on traite le cyanure d'argent par l'iodure d'éthyle il se forme un composé, d'une odeur repoussante, qui n'est pas l'éther cyanhydrique dont nous parlons en ce moment. M. Gautier a montré que c'était un corps isomère, et qu'il y avait deux séries isomériques d'éthers cyanhydriques. M. Hofmann a donné un caractère distinctif de ces corps : sous l'influence des alcalis ils donnent, comme les précédents, une matière fixe, mais c'est l'acide formique et non plus l'ammoniaque, et une substance variable qui est l'ammoniaque composée correspondante :

$$C^2Az^2, C^4H^5 + 2(H^2O^2) = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{éthylamine.}}$$

ÉTHER ORDINAIRE.

SYNONYMES : éther sulfurique, éther hydrique.

$C^4H^{10}O^2$ = Cet équivalent représente 4 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 2,56.
Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, 74.
Formule moléculaire, $\overline{E}^4H^5\overline{O}$.
Se solidifie à — 34°, bout à 35°,5.

Pour préparer ce corps on fait agir l'acide sulfurique sur l'alcool dans une cornue chauffée au bain de sable. L'éther distille, sa vapeur se condense dans un tube de verre, entouré d'un manchon en métal dans lequel circule un courant d'eau froide; l'éther condensé est recueilli dans un matras entouré d'eau froide, muni d'un long tube qui emmène les vapeurs non condensées dans une cheminée. Le bouchon qui ferme la tubulure de la cornue est percé de deux ouvertures; dans l'une est fixé un thermomètre, dans l'autre passe un tube qui amène de l'alcool d'un vase supérieur. Tous les bouchons doivent fermer hermétiquement.

L'appareil étant ainsi disposé, versez dans la cornue 700 gr. alcool à 85° ou 90°, et ajoutez-y, petit à petit, 1000 gr. d'acide lfurique à 1,84, puis chauffez. Lorsque le thermomètre atteint

130°, faites couler l'alcool du vase supérieur avec une lenteur telle que la température se maintienne entre 130° et 140°. Le poids d'alcool susceptible d'être éthérifié est de 13 à 15 fois le poids du mélange placé dans la cornue.

On distille jusqu'à ce que ce poids d'alcool ait été introduit dans l'appareil et que le volume restant occupe environ le volume du mélange primitif.

Le liquide distillé est mélangé avec 12 pour 100 de son poids d'une solution de soude pesant 1,32, et agité de temps à autre, pendant quarante-huit heures, dans un flacon fermé.

On décante l'éther avec un siphon en verre, on le redistille avec soin dans un alambic sec, et on recueille les quatre cinquièmes du liquide. Le reste peut servir à une opération suivante.

On emploie souvent cet éther dans les pharmacies. Il renferme encore 3 à 4 pour 100 d'alcool. Il conviendrait de le laver avec de l'eau, de le décanter et de le mettre en macération pendant deux jours avec des poids égaux de chaux vive et de chlorure de calcium fondu. La densité de l'éther ainsi purifié est de 0,72 à + 15°.

On avait admis que l'acide sulfurique agissait dans la préparation de l'éther en déshydratant l'alcool, parce que cet acide est très-avide d'eau, et que la formule $C^4 H^5 O$, admise autrefois pour l'éther, dérive de celle de l'alcool, $C^4 H^6 O^2$, par l'élimination d'un équivalent d'eau. Cette explication est inadmissible parce qu'un poids donné d'acide sulfurique éthérifie une quantité très-considérable d'alcool, et que l'eau séparée ne s'unit pas à l'acide sulfurique, mais distille avec l'éther formé.

Lorsque l'on compare la condensation de l'alcool et de l'éther, on voit qu'un litre de vapeur d'éther renferme deux fois plus de carbone qu'un litre de vapeur d'alcool; ce qui revient à dire que le volume de vapeur d'éther représenté par $C^4 H^5 O$ est la moitié du volume de vapeur d'alcool exprimé par $C^4 H^6 O^2$. L'équivalent de l'éther, représenté par $C^4 H^5 O$, pèse 37, tandis que l'équivalent de l'alcool, $C^4 H^6 O^2$, pèse 46; or 37 gr. d'éther occupent le même volume que 1 gramme d'hydrogène, c'est-à-dire occupent 2 volumes, tandis que 46 gr. d'alcool occupent le même volume que 2 grammes d'hydrogène, c'est-à-dire 4 volumes. En conséquence, il convient, pour comparer ces corps, de doubler l'équivalent de l'éther ainsi que sa formule, qui devient $C^8 H^{10} O^2$ et qui représente alors 4 volumes de vapeur, comme celle de l'alcool, des hydrocarbures et des autres composés étudiés précédemment.

La formation de l'éther avec l'alcool est comparable à celle des éthers, et ce corps est produit par l'union de deux molécules d'alcool avec élimination de deux équivalents d'eau. L'acide sulfurique produit d'abord de l'acide éthylsulfurique, qui est décomposé par le deuxième équivalent d'alcool (M. Williamson) :

$$C^4H^6O^2 + 2SO^3HO = H^2O^2 + C^4H^5OHO,2SO^3.$$
$$C^4H^5OHO,2SO^3 + C^4H^6O^2 = 2(C^4H^5O) + 2SO^3HO.$$

Cette manière de voir, qui explique comment une petite quantité sulfurique éthérifie beaucoup d'alcool, puisque l'acide sulfurique se régénère, est confirmée par l'expérience suivante : Si l'on fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'alcool sodé, c'est-à-dire deux radicaux d'alcool unis à des corps doués d'un certain antagonisme, on obtient de l'éther,

$$C^4H^5I + C^4H^5KO^2 = C^8H^{10}O^2 + KI.$$

Telle est bien la formule de l'éther; car si l'on remplace l'iodure d'éthyle par l'iodure d'un autre radical, l'iodure de méthyle par exemple, il se forme le corps $C^6H^8O^2$:

$$C^2H^3I + C^4H^5KO^2 = C^6H^8O^2 + KI.$$

Or, si dans ce cas, et dans tous ceux où l'on fait intervenir deux radicaux alcooliques différents, il ne se forme qu'un corps unique formé par la soudure de ces deux radicaux d'alcool, il est évident que la même soudure doit avoir lieu lorsque les deux radicaux alcooliques sont identiques.

En conséquence, $C^8H^{10}O^2$ est la formule rationnelle de l'éther, et l'on a une série parfaitement régulière :

$$\text{Eau. } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol.}$$

$$\text{Alcool. } \left.\begin{matrix}(C^4H^5)\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol.} \qquad \text{Acide acétique. } \left.\begin{matrix}(C^4H^3O^2)\\H\end{matrix}\right\}O^2$$

$$\text{Éther. } \left.\begin{matrix}(C^4H^5)\\(C^4H^5)\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol.} \qquad \text{Acide acétique anhydre.... } \left.\begin{matrix}(C^4H^3O^2)\\(C^4H^3O^2)\end{matrix}\right\}O^2$$

$$\text{Éther acétique. } = \left.\begin{matrix}(C^4H^5)\\(C^4H^3O^2)\end{matrix}\right\}O^2.$$

Il existe des éthers mixtes dont nous venons d'indiquer la préparation ; ces corps dérivent de l'union de deux alcools différents avec élimination d'eau :

$$\underbrace{C^6H^8O^2}_{\text{éther méthyl-éthylique.}} = \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{alcool méthylique.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{alcool éthylique.}} - H^2O^2.$$

M. Wurtz a obtenu l'éther par une méthode qu'il a généralisée, et qui consiste à traiter l'iodure d'éthyle par l'oxyde d'argent :

$$2\,C^4H^5I + 2\,AgO = C^8H^{10}O^2 + 2\,AgI.$$

L'éther est un liquide mobile, incolore, doué d'une saveur brûlante et d'une odeur agréable et forte. Il est neutre. Quand on l'agite avec l'eau il flotte à sa surface, mais l'eau en dissout environ le neuvième de son poids.

C'est, avec l'alcool, le dissolvant le plus généralement employé des matières organiques. Il dissout les résines, les huiles, c'est-à-dire les corps très-riches en carbone et en hydrogène. Nous avons vu que le phosphore, le brome, l'iode, le chlorure d'or et le sublimé corrosif sont solubles dans ce liquide.

La chaleur rouge le décompose et fournit de l'oxyde de carbone, de l'eau, du gaz des marais et de l'acétylène.

Il est facilement inflammable, et il brûle avec une lumière éclairante.

Son extrême volatilité, la densité considérable de sa vapeur, son insolubilité dans l'eau, et sa facile inflammation le rendent d'un emploi dangereux et ont amené souvent des explosions; il est indispensable de tenir hermétiquement clos les touries et les flacons d'éther. En cas d'inflammation, le mieux est de fermer, si on le peut, le vase qui contient ce liquide.

Il peut éprouver une combustion lente comme l'alcool, et il en résulte les mêmes composés.

Le chlore agit violemment sur lui; en modérant l'action on peut remplacer la totalité ou une partie de l'hydrogène, équivalent à équivalent, par du chlore.

L'acide sulfurique hydraté le change en acide éthylsulfurique et l'acide anhydre en éther sulfurique $C^8H^{10}O^2, S^2O^6$.

Emploi en médecine. — On en fait usage en pharmacie pour préparer des teintures éthérées : on emploie le sirop d'éther, la liqueur d'Hoffmann, composée de parties égales d'éther et d'alcool.

L'éther est usité comme antispasmodique; on en donne quelques gouttes sur du sucre. Dans les céphalalgies on l'applique sur le front afin de déterminer un abaissement de température causé par son évaporation rapide. L'air chargé de vapeur d'éther agit comme anesthésique.

ÉTHER SULFHYDRIQUE.

$$C^8H^{10}S^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}S^2 = 4 \text{ vol.}$$

MERCAPTAN.

$$C^4H^6S^2 = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}S^2 = 4 \text{ vol.}$$

250. Ces deux corps sont relativement au souf
ther et l'alcool sont par rapport à l'oxygène.

Pour préparer le premier on dirige un courant
hydrique dans une solution alcoolique de monosu
sium. Le second se prépare par l'action du mêm
sulfhydrate de sulfure de potassium. Il se sépare
l'autre cas du chlorure de potassium :

$$2\,KS + 2(C^4H^5Cl) = C^8H^{10}S^2 + 2\,K$$
$$KS,HS + 2(C^4H^5Cl) = C^4H^6S^2 + 2\,K$$

On sépare ensuite ces corps par la distillation.
comme tous les dérivés sulfurés des alcools, ont
fecte. Le premier bout à 91°, le second à 36°.

ÉTHER SULFURIQUE.

$$(C^4H^5O)^2,S^2O^6.$$

ACIDE ÉTHYLSULFURIQUE.

$$C^4H^5OHO,S^2O^6.$$

SYNONYME : acide sulfovinique.

251. L'alcool se comporte avec l'acide sulfuriq
acides bibasiques comme le font les alcalis. Il se
éthers : l'un est l'éther sulfurique $(C^4H^5O)^2,S^2$
dant au sulfate neutre de potasse $(KO)^2,S^2O^6$. L'a
éthylsulfurique C^4H^5OHO,S^2O^6, correspondant
potasse $KOHO,S^2O^6$. Ils dérivent de l'alcool et
furique comme les autres éthers,

$$2(C^4H^6O^2) + S^2O^6H^2O^2 - 2(H^2O^2) = (C^4H^5$$
$$(C^4H^6O^2) + S^2O^6H^2O^2 - H^2O^2 = C^4H^5$$

Le premier n'a pas d'intérêt, le second en prése
Pour préparer ce dernier, on verse lentement

cool dans 2 parties d'acide sulfurique concentré. On porte le mélange vers 90° à 100°, et, après le refroidissement, on le sature par un excès de carbonate de chaux ou mieux de carbonate de baryte qui forme du sulfate de baryte insoluble, et de l'éthylsulfate de baryte soluble. On filtre, on évapore la liqueur à consistance sirupeuse, et on obtient de belles lamelles incolores dont la formule est :

$$Ba\,O,\,C^4\,H^5\,O,\,S^2\,O^6.$$

Ce sel dissous, décomposé goutte à goutte par une quantité convenable d'acide sulfurique, fournit un liquide qui, évaporé sous le récipient de la machine pneumatique, donne un corps sirupeux qui est l'acide sulfovinique.

Ce composé et ses sels dissous fournissent l'alcool par simple distillation à la température d'ébullition du liquide. L'acide éthylsulfurique se produit directement par l'action de l'éthylène sur l'acide sulfurique.

ÉTHER ACÉTIQUE.

$C^8\,H^8\,O^4 = \left.\begin{matrix} C^4\,H^5 \\ C^4\,H^3\,O^2 \end{matrix}\right\} O^2 =$ 88. Cet équivalent représente 4 vol.

Densité de vapeur rapportée à l'air, 3,067.

Double densité rapportée à l'hydrogène, 88. $C^4\,H^4\,O^2$.

Densité, 0,89. Bout à 74°.

252. Pour le préparer on distille 8 p. d'alcool très-concentré avec 7 p. d'acide sulfurique, et 10 p. d'acétate de soude anhydre, qu'on peut remplacer par 20 parties d'acétate de plomb desséché. Le produit distillé est lavé avec de l'eau, ou mieux avec de l'eau salée, qui dissout à peine cet éther. On fait cinq ou six lavages, on dessèche l'éther par du chlorure de calcium, et on le distille.

Sept parties d'eau dissolvent une partie de ce corps; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. C'est un dissolvant des corps très-carburés employé dans quelques cas, et notamment dans la recherche de la morphine.

Il est détruit assez facilement par le contact de l'eau. La potasse opère aussitôt cette décomposition.

L'action prolongée de l'ammoniaque le transforme en acétamide et en alcool.

ÉTHERS OXALIQUES.

253. L'acide oxalique, étant un acide bibasique, fournit en agis-

sant sur l'alcool deux combinaisons, l'une acide, saturant les bases, C^4H^5OHO, C^4O^6, l'autre neutre $2(C^4H^5O), C^4O^6$.

Cette dernière présente seule de l'intérêt.

$C^{12}H^{10}O^8 = 146$. Cet équivalent représente 4 vol.
Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène, 146. $C^6H^{10}O^4$.
Densité à l'état liquide, 1,093 ; bout à 184°.

Pour la préparer on place dans une cornue 4 p. d'alcool à 9[illegible] et 4 p. de sel d'oseille; on verse sur ce mélange 5 à 6 p. d'acide sulfurique, et on distille rapidement. On lave plusieurs fois le produit distillé, on le dessèche, puis on le distille en ayant soin de ne recueillir que le liquide qui passe vers 184°.

Cet éther est aromatique, huileux, décomposable peu à peu par l'eau. Le potassium le change en éther carbonique.

Lorsqu'on agite l'éther oxalique avec l'ammoniaque, il se produit une poudre blanche qui constitue l'oxamide :

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^2\\(C^4O^4)''\end{matrix}\right\}O^4 + Az^2\left\{\begin{matrix}H^2\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. = 2\left(\left.\begin{matrix}(C^4H^5)\\H\end{matrix}\right\}O^2\right) + \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4O^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{oxamide.}}$$

On peut donc considérer l'oxamide comme un dérivé de [illegible] molécules d'ammoniaque ; ces corps se nomment des *diamides*.

L'oxamide est un corps blanc, insoluble dans l'eau froide et dans l'alcool. Il se décompose par les solutions alcalines bouillantes en oxalate et en ammoniaque. Chauffé avec de l'oxyde de mercure il se transforme en acide carbonique et en urée (M. Williamson) :

$$Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4O^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right. + 2HgO = C^2O^4 + Hg^2 + \underbrace{Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.}_{\text{urée.}}$$

L'éther oxalique traité par l'ammoniaque en solution dans l'alcool fournit l'éther de l'acide oxamique.

L'acide oxamique s'obtient en distillant le bioxalate d'ammoniaque, et il en dérive par l'élimination de deux équivalents d'eau :

$$\underbrace{AzH^4OHO, C^4O^6}_{\text{bioxalate d'ammoniaque.}} = H^2O^2 + \underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{acide oxamique.}}$$

de même que l'oxamide peut être considéré comme résultant [illegible]

la soustraction de quatre équivalents d'eau à l'oxalate neutre d'ammoniaque :

$$\underbrace{2\,(Az\,H^4\,O),\,C^4\,O^6}_{\text{oxalate neutre d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^4\,O^4\,Az^2\,H^4}_{\text{oxamide.}} + 2\,H^2\,O^2.$$

ÉTHERS DIVERS.

254. Les éthers formique, butyrique, valérianique, et les autres éthers de la série grasse se préparent comme l'éther acétique, et ils en ont les propriétés générales. L'odeur de ces éthers est suave : l'éther butyrique est doué de l'odeur d'ananas, l'éther valérianique de l'odeur de poires ; l'éther œnanthique constitue le bouquet des vins, etc. ; aussi les emploie-t-on dans la confiserie et pour aromatiser les vins ; les premiers prennent en se décomposant une odeur fort désagréable due aux acides butyrique ou valérianique qui prennent naissance.

Lorsqu'on examine la différence des points d'ébullition de ces éthers, on voit que l'adjonction des éléments $C^2\,H^2$ amène une élévation de 19° à 20° dans le point d'ébullition. M. H. Kopp a constaté que ce fait est général, et qu'il s'applique aux alcools, aux acides d'une même série, et en général aux corps homologues :

	Point d'ébullition.	Différence.
Éther formique.....	55°	19°
» acétique.....	74°	21°
» propionique.....	95°	19°
» butyrique.....	114°	19°
» valérianique.....	133°	

On peut donc prévoir à peu près le point d'ébullition d'un de ces corps quand on connaît celui d'un de ses homologues.

Il y a un certain rapport entre le point d'ébullition d'un éther et celui de l'acide qu'il renferme :

	Point d'ébullition.	Différence.
Acide formique.....	105°	50°
Éther formique.....	55°	
Acide acétique.....	118°	44°
Éther acétique.....	74°	
Acide propionique.....	140°	45°
Éther propionique.....	95°	
Acide butyrique.....	163°	48°
Éther butyrique.....	115°	

La solubilité dans l'eau des éthers formés par des acides
mologues est variable; elle décroît avec l'équivalent. Ainsi l'ét
formique est assez soluble, l'éther acétique l'est moins, l'ét
butyrique l'est fort peu, et l'éther valérianique qui le suit e
peu près insoluble.

AUTRES ALCOOLS.

ALCOOL MÉTHYLIQUE.

$C^2 H^4 O^2 = 4$ vol.

SYNONYME : esprit de bois.

255. Ce corps est contenu dans le liquide qu'on obtien
distillant le bois.

Ce liquide contient de l'eau, de l'acide acétique, du gond
et des huiles; pour en retirer l'alcool méthylique, on redi
ce liquide, et on recueille la portion bouillant au-dessous de
on l'étend d'eau, on sépare l'huile qui se précipite, et on a
le liquide avec de l'huile d'olives pendant un temps assez l
On sépare cette huile et on distille à plusieurs reprises en ne
cueillant que la partie qui bout au-dessous de 70°. Ce liquide
distillé plusieurs fois sur du chlorure de calcium anhydre
nit de l'alcool méthylique à peu près pur, bouillant à 66°.

Ce corps jouit de toutes les propriétés générales de l'a
éthylique. Sous l'influence des oxydants il fournit,

un aldehyde.....	$C^2 H^2 O^2$
un acide (*formique*).	$C^2 H^2 O^4$

Avec les acides il donne des éthers, soit :

le chlorure de méthyle.	$C^2 H^3 Cl$.
l'éther méthylacétique.	$\left.\begin{matrix}(C^2 H^3 \\ (C^4 H^3 O^2)\end{matrix}\right\} O^2$.

256. **Chloroforme**, $C^2 H Cl^3 = 4$ vol. — Le chlorure de mé
donne, comme le chlorure d'éthyle, avec le chlore, une sér
gulière de produits de substitution. Un de ces termes, C^2
est très-important : c'est le chloroforme, découvert en 183
Soubeiran et par M. Liebig.

Pour préparer ce composé, on introduit dans la chau
d'un alambic 40 litres d'eau, on y ajoute 5 kilogr. de chau
délitée au moment, et 10 kilogr. de chlorure de chaux à
de bouillie. On chauffe à 40°, on ajoute 1500 gr. d'alcool
puis on lute l'alambic.

On chauffe alors jusqu'à ce que le liquide distille, et

moment on diminue le feu. Lorsque la distillation a cessé on trouve deux couches dans le récipient. La couche supérieure est formée d'eau et d'alcool, la couche inférieure est du chloroforme presque pur. On lave celle-ci avec de l'eau, on l'agite avec du carbonate de potasse en dissolution étendue, on la met en macération pendant vingt-quatre heures avec du chlorure de calcium fondu, et on distille aux quatre cinquièmes.

Le chloroforme est un liquide incolore, d'une saveur sucrée d'abord, puis piquante et d'une odeur suave. Sa densité est 1,48; il bout à 60°,5; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther; il est à peine soluble dans l'eau.

Il brûle avec peine, sa flamme est bordée de vert. Il dissout l'iode, le soufre, le phosphore, et les corps organiques très-carburés, tels que les corps gras et les résines.

La potasse en solution alcoolique le décompose en chlorure et en formiate sous l'influence de l'ébullition :

$$C^2HCl^3 + 4KOHO = 3KCl + C^2HO^3,KO + 2H^2O^2.$$

Action sur l'économie. — Le chloroforme est l'anesthésique le plus usité maintenant.

La manière dont il agit est encore controversée. Dans l'origine surtout, on pensait que l'insensibilité produite était le résultat d'un commencement d'asphyxie. Depuis, on a constaté que le cœur des animaux empoisonnés par le chloroforme avait perdu immédiatement la puissance de se contracter, et alors on admet généralement aujourd'hui qu'il détermine une paralysie des muscles et des nerfs du cœur.

ALCOOL AMYLIQUE.

$C^{10}H^{12}O^2 = 4$ volumes.

SYNONYME : huile de pomme de terre.

257. Ce corps se prépare en soumettant à des distillations fractionnées l'huile qui reste lorsqu'on distille l'alcool préparé avec les pommes de terre, les mélasses, etc.; on recueille le produit bouillant à 132°. M. Cahours et M. Balard ont fait sur ce sujet de remarquables travaux, qui ont établi l'analogie de constitution et de propriétés de ce composé avec l'alcool et l'esprit de bois. C'est un alcool monoatomique homologue de ceux-là, donnant avec les réactifs oxydants :

un aldéhyde.....	$C^{10}H^{10}O^2$,
un acide (valérianique)..	$C^{10}H^{10}O^4$

avec les acides, des éthers, soit :

l'éther amylchlorhydrique ou chlorure d'amyle.....	$C^{10}H^{11}Cl$	= 4 vol.
» amylacétique ou acétate d'amyle.....	$\left.\begin{matrix}(C^{10}H^{11}\\(C^4H^3O^2)\end{matrix}\right\}O^2$	= 4 vol.

ALCOOL ALLYLIQUE.

Cet alcool $C^6H^6O^2$ est le type des alcools de la deuxième série, qui sont représentés par la formule

$$C^{2n}H^{2n}O^2.$$

Il donne avec les divers corps les mêmes réactions que l'alcool ordinaire. Parmi ses éthers il en est deux sur lesquels nous devons insister,

le sulfure d'allyle..... C^6H^5S,
et le sulfocyanure d'allyle. $C^6H^5C^2AzS^2$,

parce que le premier est l'essence d'ail et le second l'essence de moutarde.

Essence d'ail (C^6H^5S). — On l'obtient en faisant réagir l'acide sulfhydrique sur l'alcool allylique, mais on le prépare beaucoup plus aisément par la méthode suivante. On traite l'alcool allylique par l'iodure de phosphore, ce qui fournit de l'iodure d'allyle C^6H^5I. Cet iodure est ensuite mélangé à une solution alcoolique de sulfure de potassium, et le tout est distillé: le produit qui passe est identique avec l'essence que l'on obtient par la distillation des gousses d'ail avec de l'eau.

Essence de moutarde, $C^6H^5C^2AzS^2$. — On prépare cet éther en faisant réagir l'iodure d'allyle sur le sulfocyanure de potassium,

$$C^6H^5I + KC^2AzS^2 = KI + C^6H^5C^2AzS^2.$$

Le produit qui distille est un liquide irritant, qui bout à 143° comme l'essence préparée avec la moutarde.

On peut obtenir encore cette substance par l'action de l'alcool allylique sur le sulfocyanure de potassium.

Le sulfocyanure d'allyle n'existe pas tout formé dans la moutarde noire (*sinapis nigra*), et l'on doit à M. Bussy la théorie de sa formation.

Cette graine renferme : 1° une matière quaternaire, jouant le rôle de ferment; 2° le sel de potasse d'un acide nommé

l'acide *myronique*. Ces deux substances en présence de l'eau réagissent, et donnent le sulfocyanure d'allyle. La moutarde blanche ne contient que la première de ces deux matières, aussi ne fournit-elle pas d'essence de moutarde en présence de l'eau. Mais si l'on fait macérer le tourteau d'amandes amères avec de l'acide myronique, l'odeur de moutarde se développe aussitôt.

Pour fabriquer l'essence de moutarde avec la moutarde noire on pulvérise la semence, et on l'exprime pour en séparer l'huile grasse. Le tourteau est alors mis en macération dans l'eau froide pendant quelques heures, et le mélange est distillé dans la vapeur d'eau.

L'essence de moutarde se combine directement à l'ammoniaque, et donne une matière cristalline, nommée la *thiosinnamine*, $C^8\ H^8\ Az^2\ S^2$, qui se change au contact de l'oxyde de mercure en un alcaloïde appelé la *sinnamine*, dont la formule est $C^8H^6\ Az^2$. Elle réagit sur l'oxyde de plomb, pour donner une matière nommée la *sinapoline*, dont la composition est $C^{14}\ H^{12}\ Az^2\ O^2$.

258. **Camphre de Bornéo ou bornéol**, $C^{20}\ H^{18}\ O^2$. — Ce corps exsude du *dryobalanops camphora* (Bornéo). Il est cristallisé, doué d'une odeur mixte de camphre et de poivre. Il fond à 195°, il bout vers 220°. Il est dextrogyre.

Chauffé avec l'acide azotique, il fournit du camphre ordinaire.

Il convient de le considérer comme un alcool, car M. Berthelot a établi qu'il réagit avec élimination d'eau sur l'acide butyrique et l'acide stéarique.

Le bornéol a été trouvé par Gerhardt dans l'essence de valériane qui a subi l'action de l'humidité, par MM. Berthelot et Buignet dans les produits de la distillation du succin avec la potasse.

On a retiré des essences de coriandre et de cajeput, et de l'huile de garance, des isomères de ce corps dont l'action sur la lumière polarisée est différente; le dernier est même lévogyre.

ALDÉHYDES.

259. Voici les principaux aldéhydes groupés en séries :

$C^{2n}H^{2n}O^2$.

Aldéhyde formique.....	$C^2H^2O^2$.
» éthylique.....	$C^4H^4O^2$.
» propylique...	$C^6H^6O^2$.
» butyrique....	$C^8H^8O^2$.
» valérique.....	$C^{10}H^{10}O^2$.
» œnanthylique.	$C^{14}H^{14}O^2$.
» caprylique....	$C^{16}H^{16}O^2$.
» caproïque....	$C^{20}H^{20}O^2$.
» rutique.....	$C^{22}H^{22}O^2$.
» éthalique.....	$C^{32}H^{32}O^2$.

$C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

Aldéhyde allylique.....	$C^6H^4O^2$.

$C^{2n}H^{2n-4}O^2$.

Camphre.....	$C^{20}H^{16}O^2$.

$C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Aldéhyde benzoïque....	$C^{14}H^6O^2$.
» cuminique...	$C^{20}H^{12}O^2$.

$C^{2n}H^{2n-10}O^2$.

Aldéhyde cinnamique..	$C^{18}H^8O^2$.

Les aldéhydes sont des produits de déshydrogénation d
cool,

$$C^4H^6O^2 - H^2 = C^4H^4O^2.$$

Chacun de ces corps dérive d'un alcool par la perte de
équivalents d'hydrogène.

Les aldéhydes s'obtiennent par l'action des oxydants s
alcools, mais ce ne sont que les premiers produits de l'oxyd
des alcools. Ils sont susceptibles à leur tour de fixer deux
valents d'oxygène et de fournir des acides, de sorte que l
déhydes sont des intermédiaires entre les alcools et les aci
On peut les désoxyder et reformer l'alcool générateur.

Ce sont des corps facilement oxydables et par conséquen
ducteurs.

En général, ils s'unissent au bisulfite de soude, et ils don

des cristaux qui traités par les alcalis et les acides régénèrent l'aldéhyde.

On prépare les aldéhydes par une méthode générale, indiquée par Piria, qui consiste à distiller le sel de chaux d'un acide avec du formiate de chaux : on obtient l'aldéhyde correspondant au premier acide :

$$\underbrace{CaO, C^4H^3O^3}_{\text{acétate de chaux.}} + CaO, C^2HO^3 = 2(CaO, CO^2) + C^4H^4O^2.$$

Dans la notation typique on considère les aldéhydes comme dérivés de H^2O^2, par la substitution d'un radical acide à un des équivalents d'hydrogène.

ALDÉHYDE ORDINAIRE.

$C^4H^4O^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} = 44$. Cet équivalent représente 4 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 1,53.
Double densité rapportée à l'hydrogène, 44.
Formule moléculaire, $\mathfrak{C}^2H^4\Theta$.
Densité, 0,79. Bout à 21°.

260. Ce corps se prépare par l'oxydation ménagée de l'alcool.

On traite l'alcool par un mélange de bioxyde de manganèse ou de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, et on distille en ayant soin de refroidir fortement le récipient. Il se forme, outre l'aldéhyde, de l'acétal, de l'éther acétique, de l'acide acétique et de l'eau. On redistille le produit en ayant soin de ne recueillir que la partie qui passe au-dessous de 60° ; on mêle ce liquide à de l'éther, et on dirige dans ce mélange refroidi un courant de gaz ammoniac sec. Il se sépare des cristaux d'aldéhydate d'ammoniaque, $C^4H^3(AzH^4)O^2$, qu'on décompose par de l'acide sulfurique étendu, et on distille.

L'aldéhyde est un liquide incolore, très-mobile. Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une odeur forte, un peu suffocante.

La propriété saillante de l'aldéhyde est son avidité pour l'oxygène. Si l'on en verse quelques gouttes dans de l'eau, ce liquide devient acide : aussi est-ce un agent précieux de réduction. Lorsqu'on verse de l'aldéhyde ou de l'aldéhydate d'ammoniaque dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent, il se sépare de l'argent métallique par une légère élévation de température. Cet argent adhère aux parois du tube et le revêt d'une

couche miroitante, ce qui a fait employer dans l'origine l'aldéhyde pour argenter les ballons de verre.

L'aldéhyde est attaqué par le chlore et par le brome, et fournit par substitution

le chloral.... $C^4 H Cl^3 O^2$,
et le bromal.... $C^4 H Br^3 O^2$.

Il se forme aussi du chlorure d'acétyle, $C^4 H^3 O^2 Cl$.

L'amalgame de sodium le ramène à l'état d'alcool (M. Wurtz).

ALDÉHYDE BENZOÏQUE (essence d'amandes amères).

SYNONYME : hydrure de benzoyle.

$\left.\begin{matrix} C^{14} H^5 O^2 \\ H \end{matrix}\right\} = 106$. Cet équivalent représente 4 vol.
Densité de vapeur rapportée à l'air, 3,71.
Double densité rapportée à l'hydrogène, ou poids de la molécule, 106. $C^7 H^6 O$.
Densité, 1,06; bout à 180°.

261. L'aldéhyde benzoïque peut s'obtenir, comme l'aldéhyde ordinaire, par l'oxydation de l'alcool correspondant $C^{14} H^8 O^2$. C'est ainsi que M. Cannizaro l'a obtenu il y a quelques années en traitant l'alcool benzoïque par l'acide nitrique,

$$C^{14} H^8 O^2 + O^2 = C^{14} H^6 O^2 + H^2 O^2.$$

Mais ce n'est pas ainsi que l'on prépare ce corps; on l'extrait des amandes amères.

Cette substance n'est pas toute formée dans les amandes, car si l'on traite des amandes sèches par l'alcool anhydre, on n'en extrait qu'une huile grasse; le concours de l'humidité est nécessaire. MM. Liebig et Wohler, à qui l'on doit d'importantes recherches sur ces corps, attribuent la formation de l'essence à l'action sur l'eau d'une substance nommée l'*amygdaline*,

$$\underbrace{C^{40} H^{27} Az O^{22}}_{\text{amygdaline.}} + 2\,(H^2 O^2) = \underbrace{C^2 Az H}_{\text{acide cyanhydrique.}} + \underbrace{2\,(C^{12} H^{12} O^{12})}_{\text{glucose.}} + \underbrace{C^{14} H^6 O^2}_{\text{essence.}}.$$

La réaction n'a lieu que par le concours d'une substance azotée, que l'on rencontre dans les amandes douces et dans les amandes amères : on l'a nommée *synaptase* ou *émulsine*; cette matière paraît agir sans se décomposer. Si l'on prépare de l'amygdaline et qu'on la mêle à des amandes douces, celles-ci de-

viennent propres à fournir de l'essence d'amandes amères en présence de l'eau.

L'amygdaline est une substance cristallisée; on la désigne sous le nom de *glucoside* parce que la glucose est un des produits dans lesquels elle se dédouble.

Pour fabriquer l'essence, on broie, on monde et on exprime les amandes afin d'en extraire l'huile grasse. Le tourteau résultant est mis en macération dans l'eau, puis distillé dans un courant de vapeur d'eau après vingt-quatre heures de contact. L'essence distillée est séparée de l'eau, que l'on reverse dans l'alambic; elle redistille, entraînant une nouvelle quantité d'essence.

L'essence ainsi produite renferme de l'aldéhyde benzoïque, de l'acide benzoïque, de l'acide cyanhydrique. On enlève ces deux derniers produits en l'agitant avec de la chaux, puis avec du perchlorure de fer, et enfin en la distillant sur de la chaux ou mieux sur de l'oxyde de mercure, qui possède une grande affinité pour l'acide cyanhydrique.

Cette essence est incolore, douée d'une odeur aromatique, mais elle répand d'ordinaire l'odeur de l'acide prussique, parce qu'elle en contient généralement. Cette essence est soluble dans l'alcool et l'éther; l'eau en dissout le trentième de son poids.

La chaleur rouge détruit ce composé en oxyde de carbone et en benzine :

$$C^{14}H^6O^2 = C^2O^2 + C^{12}H^6.$$

L'air humide la transforme en acide benzoïque :

$$C^{14}H^6O^2 + O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{acide benzoïque.}}$$

Elle s'échauffe au contact du gaz chlore ou du brome, et fournit des corps décomposables par l'eau, qui sont le chlorure ou le bromure de benzoyle,

$$C^{14}H^5O^2Cl \ldots\ C^{14}H^5O^2Br.$$

L'eau change ces corps en acides benzoïque et chlorhydrique ou bromhydrique,

$$C^{14}H^5O^2Cl + 2HO = \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 + HCl.$$

Avec l'ammoniaque ils forment de la benzamide,

$$C^{14}H^5O^2Cl + Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = Az\left\{\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\\H\end{matrix}\right. + HCl.$$

En conséquence, tout se passe comme s'il existait un radical, $C^{14}H^5O^2$, capable de s'unir à l'hydrogène, à l'oxygène, au chlore, etc. : ce corps a été nommé le *benzotile*.

L'aldéhyde benzoïque est attaqué par la solution alcoolique de potasse, et se dédouble en acide benzoïque et en alcool benzoïque, découvert par M. Cannizaro :

$$2\,(C^{14}H^6O^2) + KOHO = \underbrace{KO, C^{14}H^5O^3}_{\text{benzoate de potasse.}} + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{alcool benzoïque.}}.$$

La potasse fondue ne fournit que du benzoate et de l'hydrogène,

$$C^{14}H^6O^2 + KOHO = KO, C^{14}H^5O^3 + H^2.$$

Action sur l'économie. — L'aldéhyde benzoïque pur exerce sur l'économie une action irritante légère à la façon des autres essences. L'essence ordinaire est toxique, propriété qu'elle doit à l'acide cyanhydrique.

L'eau distillée de laurier cerise et celle d'amandes amères sont des antispasmodiques usités. Ce sont des médicaments d'un emploi difficile et même dangereux, car la proportion d'acide prussique y est variable ; aussi doit-on les proscrire et les remplacer par l'acide cyanhydrique médicinal (114), ou, suivant les indications de MM. Liebig et Wöhler, par des solutions faites avec un poids connu d'amygdaline, traité par une émulsion d'amandes douces : ce qui fournit une quantité constante d'acide prussique.

CAMPHRE.

$C^{20}H^{16}O^2 = 150.$

262. Le camphre existe dans les divers organes du *laurus camphora*, arbre de Chine, du Japon et de l'Océanie.

On divise le bois et on le chauffe avec de l'eau dans des vases métalliques recouverts d'un chapiteau rempli de paille. Le camphre se condense en cristaux grisâtres sur les pailles, et on l'envoie à cet état en Europe, où on le sublime dans des matras en verre dont le fond est chauffé dans du sable.

Le camphre est un corps cristallisé, doué d'une saveur brûlante et d'une odeur aromatique. Sa densité est 0,99 à 10°. Il est élastique et fort difficile à piler ; on le pulvérise aisément en y ajoutant quelques gouttes d'alcool. L'eau n'en dissout qu'un millième environ, jeté dans l'eau, il tournoie à sa surface. Il est so-

'alcool, l'éther, l'acide acétique, les essences et les lissolutions sont dextrogyres. Il fond à 175° et il bou sublime à la température ordinaire dans les vases nt enfermé.

rec une flamme fuligineuse. Il s'oxyde par ébullition azotique, et il donne de l'acide camphorique, ui est bibasique.

le gaz chlorhydrique en donnant un corps huileux, ar l'eau se décompose en régénérant le camphre. vec du chlorure de zinc, ou de l'acide phosphorique fournit du cymène $C^{20}H^{16}$.

t de l'envisager comme l'aldéhyde du camphre de M. Berthelot, en le chauffant vers 180° avec une so- lique de potasse, l'a transformé en camphre de n acide camphique :

$$^{6}O^{2}) + KOHO = \underbrace{C^{20}H^{18}O^{2}}_{\text{borneol.}} + C^{20}H^{14}O^{3},KO.$$

— Le camphre est employé comme calmant, à dose peut même agir comme stupéfiant. Il est employé nes les plus nombreuses, en poudre, en dissolution nsion dans la plupart des véhicules usités.

iemment usité contre les migraines, dans les rhu- ans les cas de contusions, de foulures. On l'emploie oudre, de solutions dans l'alcool, l'éther, les huiles, l'eau.

ıtive est un mélange de 900 p. eau distillée, 100 p. ue du commerce, 20 p. sel marin, 2 p. camphre.

amphres. — L'essence de matricaire, celle de la abiées déposent des matières qui ont la composition ordinaire. Le camphre de la matricaire est lévo- de la lavande est inactif. Les camphres dextrogyre 'unissent et donnent des camphres inactifs.

ACIDES ORGANIQUES.

ACIDES A 4 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

263. *Série des acides gras.*

$C^{2n}H^{2n}O^4$.

Acide formique..... $C^2H^2O^4$.
» acétique..... $C^4H^4O^4$.
» propionique.. $C^6H^6O^4$.
» butyrique.... $C^8H^8O^4$.
» valérique.... $C^{10}H^{10}O^4$.
» caproïque.... $C^{12}H^{12}O^4$.
» œnanthylique. $C^{14}H^{14}O^4$.
» caprylique ... $C^{16}H^{16}O^4$.
» pélargonique.. $C^{18}H^{18}O^4$.
» caprique..... $C^{20}H^{20}O^4$.
» laurique..... $C^{24}H^{24}O^4$.
» coccinique... $C^{26}H^{26}O^4$.
» myristique... $C^{28}H^{28}O^4$.
» palmitique... $C^{32}H^{32}O^4$.
» margarique.. $C^{34}H^{34}O^4$.
» stéarique.... $C^{36}H^{36}O^4$.
» arachyque... $C^{40}H^{40}O^4$.
Acide cérotique.... $C^{52}H^{52}O^4$.
» mélissique... $C^{60}H^{60}O^4$.

$C^{2n}H^{2n-2}O^4$.

Acide acrylique.... $C^6H^4O^4$.
» crotonique... $C^8H^6O^4$.
» angélique.... $C^{10}H^8O^4$.
» pyrotérébique. $C^{12}H^{10}O^4$.
» campholique.. $C^{20}H^{18}O^4$.
» oléique..... $C^{36}H^{34}O^4$.

$C^{2n}H^{2n-4}O^4$.

Acide sorbique..... $C^{12}H^8O^4$.

Série des acides aromatiques.

$C^{2n}H^{2n-8}O^4$.

Acide benzoïque.... $C^{14}H^6O^4$.
» toluique..... $C^{16}H^8O^4$.
» cuménique... $C^{20}H^{12}O^4$.

$C^{2n}H^{2n-10}O^4$.

Acide cinnamique... $C^{18}H^8O^4$.

ACIDES A 6 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

$C^{2n}H^{2n}O^6$.

Acide carbonique.... $C^2H^2O^6$.
» glycolique..... $C^4H^4O^6$.
» lactique..... $C^6H^6O^6$.
» oxybutyrique.. $C^8H^8O^6$.
» leucique..... $C^{12}H^{12}O^6$.
» œnanthique.... $C^{28}H^{28}O^6$.

$C^{2n}H^{2n-2}O^6$.

Acide pyruvique..... $C^6H^4O^6$.
» scammonique.. $C^{30}H^{28}O^6$.
» ricinolique.... $C^{36}H^{34}O^6$.

$C^{2n}H^{2n-4}O^6$.

Acide gaiacique..... $C^{12}H^8O^6$.
» lichenstéarique. $C^{18}H^{14}O^6$.

$C^{2n}H^{2n-6}O^6$.

Acide pyroméconique. $C^{10}H^4O^6$.

$C^{2n}H^{2n-8}O^6$.

Acide salicylique..... $C^{14}H^6O^6$.
» anisique..... $C^{16}H^8O^6$.
» phlorétique.... $C^{18}H^{10}O^6$.
» oxycuminique.. $C^{20}H^{12}O^6$.

$C^{2n}H^{2n-10}O^6$.

Acide coumarique... $C^{18}H^8O^6$.

ACIDES A 8 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

$C^2 H^{2n} O^8$.

Acide glycérique..... $C^6 H^6 O^8$.

$C^{2n} H^{2n-2} O^8$.

Acide oxalique..... $C^1 H^2 O^8$.
» malonique..... $C^6 H^4 O^8$.
» succinique..... $C^8 H^6 O^8$.
» pyrotartrique.. $C^{10} H^8 O^8$.
» adipique..... $C^{12} H^{10} O^8$.
» pimélique..... $C^{14} H^{12} O^8$.
» subérique..... $C^{16} H^{14} O^8$.
» anchoique..... $C^{18} H^{16} O^8$.
» sébacique..... $C^{20} H^{18} O^8$.

$C^{2n} H^{2n-4} O^8$.

Acide fumarique..... $C^8 H^4 O^8$.

Acide citraconique... $C^{10} H^6 O^8$.
» camphorique... $C^{20} H^{16} O^8$.
» térébique..... $C^{14} H^{10} O^8$.
» lithofellique... $C^{10} H^{36} O^8$.

$C^{2n} H^{2n-6} O^8$.

Acide téréchrysique.. $C^{12} H^6 O^8$.

$C^{2n} H^{2n-8} O^8$.

Acide vératrique.... $C^{18} H^{10} O^8$.

$C^{2n} H^{2n-10} O^8$.

Acide phtalique..... $C^{16} H^6 O^8$.
» choloïdique.... $C^{48} H^{38} O^8$.

$C^{2n} H^{2n-14} O^8$.

Acide oxynaphtalique. $C^{20} H^6 O^8$.
» pipérique..... $C^{21} H^{10} O^8$.

ACIDES A 10, 12, 14, 16 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

$C^{2n} H^{2n-2} O^{10}$.

Acide tartronique.... $C^6 H^4 O^{10}$.
» malique..... $C^8 H^6 O^{10}$.

$C^{2n} H^{2n-4} O^{10}$.

Acide mésoxalique... $C^6 H^2 O^{10}$.

$C^{2n} H^{2n-6} O^{10}$.

Acide cholestérique.. $C^{16} H^{10} O^{10}$.

$C^{2n} H^{2n-8} O^{10}$.

Acide croconique.... $C^{10} H^2 O^{10}$.
» coménique.... $C^{12} H^4 O^{10}$.
» gallique..... $C^{14} H^6 O^{10}$.
» cholalique..... $C^{48} H^{40} O^{10}$.

$C^{2n} H^{2n-2} O^{12}$.

Acide tartrique..... $C^8 H^6 O^{12}$.
» quinique..... $C^{14} H^{12} O^{12}$.

$C^{2n} H^{2n-6} O^{12}$.

Acide aconitique..... $C^{12} H^6 O^{12}$.

$C^{2n} H^{2n-10} O^{12}$.

Acide chélidonique... $C^{14} H^4 O^{12}$.
» méconique.... $C^{14} H^4 O^{14}$.
» citrique.. .... $C^{12} H^8 O^{14}$.
» mucique..... $C^{12} H^{10} O^{16}$.

Il y a plusieurs de ces acides dont la composition n'est pas certaine.

Il existe des acides composés, formés par l'union d'un de ces acides ou d'un acide minéral avec certains éléments organiques. Tel est, par exemple, l'acide éthylsulfurique $C^4 H^5 O HO, S^2 O^6$. Nous examinerons seulement à cette place les acides monoatomiques. L'étude des acides polyatomiques, comme l'acide oxalique, l'acide lactique, sera faite après celle des alcools polyatomiques dont ils dérivent.

Les acides organiques possèdent les propriétés générales des acides minéraux. Beaucoup d'entre eux, comme l'acide acéti-

que, ont une action énergique sur le tournesol. En général, ils sont solides et cristallisables; cependant les acides formique, propionique, butyrique etc., sont liquides. Les acides dont l'équivalent est faible sont le plus ordinairement solubles dans l'eau, les autres y sont peu solubles ou insolubles. Les acides monobasiques sont volatils, à moins que leur équivalent ne soit très-fort. Les acides polybasiques se décomposent par la chaleur.

Les sels sont ordinairement cristallisables.

Nous savons reproduire un grand nombre d'acides naturels et en former d'autres artificiels. La méthode la plus générale est l'oxydation des alcools, des aldéhydes, des carbures d'hydrogène et des acides moins oxygénés. Tous les acides de la série grasse s'obtiennent par l'oxydation de l'alcool correspondant, ou de l'aldéhyde qui est lui-même le premier produit d'oxydation de cet alcool,

$$C^4H^6O^2 + O^4 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{acide acétique.}} + H^2O^2.$$

$$\begin{cases} C^4H^6O^2 + O^2 = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{aldéhyde.}} + H^2O^2. \\ C^4H^4O^2 + O^2 = C^4H^4O^4. \end{cases}$$

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{aldéhyde benzoïque.}} + O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{acide benzoïque.}}.$$

Les acides gras se produisent aussi par l'action des alcalis sur l'éther cyanhydrique de l'alcool homologue inférieur :

$$\underbrace{C^4H^5, C^2Az}_{\text{cyanure d'éthyle.}} + KOHO + H^2O^2 = AzH^3 + \underbrace{KO, C^6H^5O^3}_{\text{propionate de potasse.}}.$$

L'oxydation des alcools peut être plus complète, mais cette action est moins générale,

$$C^4H^6O^2 + O^6 = \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{acide glycolique.}} + H^2O^2.$$

$$C^4H^6O^2 + O^{10} = \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{acide oxalique.}} + 2\,(H^2O^2).$$

Les carbures d'hydrogène peuvent donner naissance à des acides sans qu'il soit nécessaire de passer par l'intermédiaire d'un alcool.

Le gaz des marais traité par le chlore fournit le composé C^2HCl^3, qui est le chloroforme. Celui-ci réagit sur les éléments de l'eau, et forme l'acide formique avec élimination du chlore à l'état d'acide chlorhydrique,

$$C^2HCl^3 + 2(H^2O^2) = C^2H^2O^4 + 3HCl.$$

Un acide peut donner naissance, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un composé chloré, bromé ou nitré, à un autre acide renfermant la même quantité de carbone, et grâce à ces méthodes on a reproduit artificiellement trois acides naturels.

L'acide butyrique est susceptible de s'oxyder directement et de fournir l'acide succinique :

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{acide butyrique.}} + O^6 = H^2O^2 + \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{acide succinique.}}.$$

L'acide succinique donne sous l'influence du brome deux composés (M. Kékulé),

l'acide succinique monobromé..... $C^8H^5BrO^8$,
» » bibromé..... $C^8H^4Br^2O^8$.

Si l'on traite ces acides bromés par la potasse on obtient :

$$C^8H^5BrO^8 + KOHO = KBr + \underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{acide malique.}}.$$

$$C^8H^4Br^2O^8 + 2(KOHO) = 2KBr + \underbrace{C^8H^6O^{12}}_{\text{acide tartrique.}}.$$

On obtient des acides en fixant les éléments de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, etc., sur des carbures d'hydrogène et sur d'autres corps. La remarquable synthèse de l'acide formique par M. Berthelot se rattache à cette méthode,

$$\underbrace{C^2O^2}_{\text{oxyde de carbone.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{acide formique.}}.$$

Pelouze a montré que l'action ménagée de la chaleur sur les acides polyatomiques leur enlève un certain nombre d'équivalents d'eau, ou d'acide carbonique, ou de l'un et l'autre, et fournit des acides plus simples, dont la capacité de satura-

tion est moindre, qu'il a désignés sous le nom d'acides pyrogénés :

$$\underbrace{2\,(C^8H^8O^{12})}_{\text{acide tartrique.}} = \underbrace{C^{10}H^8O^8}_{\text{acide pyrotartrique.}} + 2\,(H^2O^2) + 6\,CO^2.$$

Enfin les acides composés s'obtiennent par la fixation des éléments de l'ammoniaque ou d'un principe organique sur un acide.

De toutes les séries d'acides la plus nombreuse et surtout la plus importante est celle des acides gras.

Nous avons vu les méthodes par lesquelles on les obtient. Leur point d'ébullition s'élève de 18° à 19° quand on passe d'un terme à celui qui renferme (C^2H^2) en plus. Le point d'ébullition de l'alcool dont ils dérivent est inférieur de 44° environ à celui de ces acides.

Les sels ammoniacaux de ces acides chauffés avec l'anhydride phosphorique donnent l'éther cyanhydrique de l'alcool immédiatement inférieur :

$$AzH^3O, C^6H^5O^3 = C^4H^5, C^2Az + 2H^2O^2.$$

Leurs sels de potasse dissous sont décomposés par la pile, et produisent un hydrocarbure qui a la composition du radical de l'alcool immédiatement inférieur. Ainsi, l'acétate de potasse paraît donner le radical (C^2H^3).

Certains de leurs sels, ceux de chaux, par exemple, se détruisent en fournissant des composés appelés *acétones* :

$$\underbrace{2\,(CaO, C^4H^3O^3)}_{\text{acétate de chaux.}} = 2\,(CaO, CO^2) + \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{acétone ordinaire.}}$$

ACIDE FORMIQUE.

$C^2H^2O^4 = 46.$

264. Lorsqu'on fait marcher des fourmis rouges sur du papier bleu de tournesol humide, on observe que ce papier rougit. L'acide secrété par les fourmis a été retiré par Gehlen de ces animaux, et il a reçu le nom d'*acide formique*.

Nous venons de voir comment M. Berthelot l'a obtenu par synthèse directe.

On le prépare en distillant un mélange de 10 p. d'amidon, 30 p. d'acide sulfurique, 30 p. d'eau et 37 p. de bioxyde de manganèse dans une cornue adaptée à un réfrigérant. Il se produit un boursouflement considérable; aussi faut-il chauffer

peu au début. L'acide formique distille, on le sature par du carbonate de plomb. On fait cristalliser le formiate dans l'eau bouillante, on décompose par un courant d'hydrogène sulfuré ce sel de plomb placé dans une cornue, et on chauffe : l'acide formique monohydraté distille.

M. Berthelot a donné une méthode très-heureuse de préparation, qui repose sur la production de l'oxyde de carbone avec l'acide oxalique et sur la transformation de l'oxyde de carbone en acide formique sous l'influence de l'eau.

On introduit dans une cornue 1 kilogr. de glycérine sirupeuse, 150 à 200 gr. d'eau et 1 kilogr. d'acide oxalique, et on chauffe un peu au-dessus de 100°. L'acide oxalique se détruit, mais il ne se dégage que de l'acide carbonique; tout l'oxyde de carbone se fixe sur les éléments de l'eau. Au bout de dix heures tout l'acide oxalique est décomposé, et il a distillé une petite quantité d'eau chargée d'acide formique. La glycérine et la majeure partie de l'acide formique restent dans la cornue. On verse 1 litre d'eau dans ce vase, on distille vers 120°, et on ajoute de l'eau tant que le liquide distillé est acide. La glycérine reste intacte dans la cornue et peut servir de nouveau. Elle a pour effet de retenir l'acide formique et l'eau, et on peut chauffer sans crainte.

L'acide formique est un liquide incolore, doué d'une saveur très-acide, d'une odeur piquante, cristallisant au-dessous de 0°.

Il réduit l'oxyde de mercure et donne du mercure en poudre brune, de l'acide carbonique et de l'eau. Il bout à 100°.

Ses sels sont solubles; celui de plomb, très-peu soluble dans l'eau froide, se dissout notablement dans l'eau bouillante, et se dépose de ces solutions à l'état cristallin.

ACIDE ACÉTIQUE.

$C^4H^4O^4 = \left.\begin{matrix} C^4H^3O^3 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 60$. Cet équivalent représente 4 vol.

Densité de vapeur rapportée à l'air, 2,09.
Double densité rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 60.
Formule moléculaire, $C^2H^4O^2$.
Densité, 1,80. Fond à 17°. Bout à 120°.

263. Cet acide est le principe aigre du vinaigre. On le trouve dans la sève d'un grand nombre de végétaux et dans certains liquides de l'économie. Nous avons vu qu'il se produit par l'oxydation de l'alcool.

M. Wanklin a fait une synthèse très-curieuse de l'acide acé-

tique en dirigeant un courant d'acide carbonique sur le sodium-méthyle :

$$C^2H^3Na + C^2O^4 = NaO, C^4H^3O^3.$$

On le fabrique par deux méthodes tout à fait différentes.

1° *Oxydation de l'alcool.* L'opération s'exécute à Orléans dans des tonneaux qui servent indéfiniment à cette fabrication, et qui sont placés dans un cellier maintenu à une température voisine de 30°. Tous les six à huit jours on soutire quelques litres de vinaigre, et on les remplace par du vin.

M. Pasteur a établi que l'oxydation de l'alcool est produite par un petit végétal, le *mycoderma aceti*. En effet l'acétification ne commence que lorsque ce mycoderme s'est formé à la surface du liquide (*mère du vinaigre*); si son développement s'arrête, l'oxydation cesse. Il puise l'oxygène dans l'air et le cède à l'alcool.

Ce procédé est lent. On l'active en prenant de l'alcool dilué, et en le faisant couler sur des copeaux de hêtre empilés dans des tonneaux; l'air pénètre dans l'appareil par des ouvertures placées à la partie inférieure. Quatre passages sur les copeaux suffisent pour opérer l'acétification de l'alcool si la température est maintenue à 25° environ, si l'air se renouvelle bien, et si on verse régulièrement le liquide sur les copeaux. Le mycoderme se forme sur les copeaux et s'y développe; ces copeaux peuvent servir pendant un temps extrêmement long.

Distillation du bois, acide pyroligneux. On distille le bois dans des cornues en tôle. Il passe des vapeurs et des gaz: on condense les premières en forçant tous ces produits à traverser un serpentin refroidi, et on fait arriver les gaz sous les cornues; ils s'enflamment, et la chaleur qu'ils développent économise le combustible nécessaire pour carboniser le bois.

Les liquides condensés sont de l'eau, de l'acide acétique, de l'esprit de bois et du goudron. On sépare mécaniquement la majeure partie du goudron, et on distille le liquide restant au bain-marie. L'esprit de bois, qui bout à 63°, passe dans le récipient.

L'eau et l'acide acétique restant dans la cornue sont saturés par du carbonate de soude, et le produit est évaporé à sec et torréfié vers 250° à 350° : cette température, incapable d'opérer la décomposition de l'acétate de soude, est suffisante pour carboniser les matières goudronneuses restées en dissolution. On dissout la masse dans l'eau, on filtre et on fait cristalliser l'acétate. Si on veut obtenir l'acide acétique, on distille la solution du sel avec un léger excès d'acide sulfurique.

L'acide acétique qui distille est très-aqueux. On en retirera de l'acide monohydraté en saturant la moitié du liquide par du carbonate de potasse et en y ajoutant le reste : il se produit du biacétate de potasse, qu'on évapore à sec et qu'on distille. La liqueur qui passe placée dans de la glace donne des cristaux d'acide acétique monohydraté, qu'on séparera par la décantation du liquide.

Autrefois, en pharmacie, on préparait de l'acide acétique concentré mais impur, sous le nom de *vinaigre radical*, en distillant de l'acétate de cuivre.

L'acide acétique est liquide au-dessus de 17°, au-dessous il cristallise en belles lames. Il est très-acide, d'une odeur vive, et d'une grande causticité, car il produit des ampoules sur la peau.

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions et dans l'éther. Il dissout les résines, le camphre, les essences. L'acide et l'eau se contractent en se mélangeant, et la contraction est assez considérable.

La chaleur rouge le détruit. Il se forme beaucoup de produits : l'acétone, la benzine la naphtaline, l'alcool phénique, des gaz divers et du charbon, qui reste dans le tube où l'on a fait l'opération.

La vapeur d'acide acétique est susceptible de s'enflammer ; elle brûle avec une flamme faible.

Si l'on expose au soleil un flacon renfermant du gaz chloré et une petite quantité d'acide acétique, il se forme de l'acide trichloracétique,

$$C^4\,Cl^3\,O^3, H\,O.$$

Cette expérience de M. Dumas a servi de base à la théorie des substitutions. M. Leblanc a obtenu l'acide monochloré.

Ces acides chlorés sont ramenés à l'état d'acide acétique par les agents réducteurs, comme l'amalgame de sodium, en présence de l'eau :

$$H^6 + C^4\,Cl^3\,O^3\,H\,O = 3\,H\,Cl + C^4\,H^3\,O^3, H\,O.$$

De même que l'acide acétique chauffé en présence d'un excès de base fournit du gaz des marais, l'acide acétique trichloré produit le gaz des marais trichloré, qui est le chloroforme,

$$C^4\,H^4\,O^4 + 2\,Ba\,O = 2\,(Ba\,O, C\,O^2) + C^2\,H^4.$$
$$C^4\,H\,Cl^3\,O^4 + 2\,Ba\,O = 2\,(Ba\,O, C\,O^2) + C^2\,H\,Cl^3.$$

Le perchlorure de phosphore est devenu entre les mains de Gerhardt la source d'une découverte importante, celle de l'a-

cide acétique anhydre et des acides monobasiques anhy
l'on mélange dans un ballon refroidi de l'acétate de sou
du perchlorure ou mieux avec de l'oxychlorure de pho
et que l'on distille, on obtient un chlorure appelé le c
d'acétyle, $C^4H^3O^2Cl$.

Ce chlorure soumis à son tour à l'action d'un excès d
de soude se décompose, et fournit de l'anhydride acéti

$$NaO, C^4H^3O^3 + C^4H^3O^2Cl = NaCl + \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2$$

De sorte que l'on a

$C^4H^3O^2Cl$ chlorure d'acétyle.

$\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ acide acétique hydraté.

$\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^2$ acide acétique anhydre.

Le symbole $C^8H^6O^6$ représente la vraie formule de ce
corps, parce qu'elle correspond à 4 vol. de vapeur,
d'ailleurs, le chlorure d'acétyle traité par le sel d'un ac
que l'acide acétique fournit des composés mixtes; ain

$$\underbrace{C^4H^3O^2Cl}_{\text{chlorure d'acétyle.}} + \underbrace{NaO, C^{14}H^5O^3}_{\text{benzoate de soude.}} = NaCl + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \end{matrix}\right.}_{\text{anhydride b acétiqu}}$$

L'acide acétique anhydre bout à 137°. L'eau le détrui
nant l'acide acétique hydraté.

Le chlorure d'acétyle est un liquide irritant, boui
158°, décomposable par l'eau en acide acétique et
chlorhydrique.

266. *Vinaigre.* On donne ce nom au mélange que l'
par l'acétification du vin; aujourd'hui le vinaigre d
souvent falsifié avec le vinaigre d'alcool obtenu avec le
de hêtre, et, ce qui est plus grave, avec le vinaigre d

En pharmacie on ne doit faire usage que de vinaig
Il se distingue des autres vinaigres en ce qu'il contie
du vin et notamment de la matière colorante et du t
vinaigres d'alcool ne renferment pas de potasse, mais de
qui provient de l'eau ordinaire. Les vinaigres de vin
un goût et un parfum agréables; les vinaigres de boi
odeur et une saveur fortes.

distingue parmi les vinaigres de vin le vinaigre blanc et le
re rouge; ils ne diffèrent que par la proportion de ma-
olorante.
refois on remontait les vinaigres dilués par de l'acide sul-
e ou de l'acide chlorhydrique. Le bas prix des vinaigres
)l a fait disparaître cette falsification.
ne pourrait pas conclure que de l'acide sulfurique ou de
chlorhydrique ont été ajoutés à du vinaigre en versant
e liquide les réactifs de ces acides, car le vinaigre de vin
me des sulfates et des chlorures. Pour reconnaître la pré-
lu premier, on évapore le vinaigre à consistance de sirop,
ute à l'extrait de l'alcool à 40°, qui dissout l'acide sulfu-
on sépare le liquide, on l'étend d'eau, on chasse l'alcool
chaleur, et on verse dans la liqueur un sel de baryte.
r reconnaître la présence de l'acide chlorhydrique, on
le vinaigre, sans pousser l'opération jusqu'à siccité, et
rse du nitrate d'argent dans la liqueur distillée; s'il y a
ide chlorhydrique on obtiendra un précipité blanc, so-
dans l'ammoniaque et insoluble dans les acides.

plois médicaux. — Le vinaigre radical et l'acide acétique
ıtré sont employés comme excitants. On les conserve dans
ts flacons contenant en outre une matière blanche, inatta-
par cet acide, qui est ordinairement le sulfate de potasse.
inaigre sert à dissoudre en pharmacie diverses matières
ques et notamment des essences, du camphre, des résines.
naigres médicinaux s'obtiennent par macération, rarement
stillation.

tates. — L'acide acétique est monobasique. On ne connaît
que les sels neutres, R O, $C^4 H^3 O^3$. Cependant il existe un
ate de potasse, et quelques acétates basiques de cuivre
plomb.
étate d'argent est peu soluble dans l'eau froide.
peut reconnaître un acétate ou de l'acide acétique en le
ant légèrement avec de l'acide sulfurique et de l'alcool;
r suave et caractéristique de l'éther acétique se déclare.
ffés avec l'acide sulfurique seul ils dégagent une vapeur
l'odeur du vinaigre.

. **Acétate de potasse.** — Ce sel distillé avec son poids
e arsénieux fournit une liqueur très-inflammable, appelée
nement la *liqueur de Cadet*, et dans laquelle M. Bunsen a
ıtré l'existence d'un radical spontanément inflammable,

le cacodyle..... $C^8 H^{12} Az^2$ = 4 vol.

Cette réaction permet de déceler des traces d'acide acétique; on le sature par du carbonate de potasse, et on le chauffe avec de l'acide arsénieux dans un tube bouché : des fumées et une odeur repoussante se manifestent.

Acétate d'ammoniaque. — On prépare ce sel en traitant du carbonate d'ammoniaque par l'acide acétique. Sa dissolution constitue l'*esprit de Mindererus*. Traité par l'acide phosphorique anhydre, il fournit le cyanure de méthyle.

Acétate de soude. — Nous l'avons employé pour préparer le gaz des marais (238), et l'acide acétique concentré.

Acétate de chaux. — Ce sel soumis à la distillation donne un liquide renfermant une forte proportion d'acétone, $C^6 H^6 O^2$.

Acétate d'alumine. — Ce corps est le sel d'alumine préféré aujourd'hui par les teinturiers pour mordancer les étoffes. On le prépare en faisant réagir le sulfate d'alumine sur l'acétate de plomb :

$$Al^2O^3, 3SO^3 + 3(PbO, C^4H^3O^3) = 3(PbO, SO^3) + Al^2O^3\,3(C^4H^3O^3).$$

On sépare le sulfate de plomb, qui est insoluble, en filtrant le produit de la réaction.

Acétate de fer. — Ce sel (*pyrolignite*) a été employé, et il l'est quelquefois encore, pour injecter les bois en vue de les conserver.

Acétates de cuivre. — L'acétate neutre $Cu\,O, C^4 H^3 O^3$ est appelé *verdet*, *cristaux de Vénus*. Ce sel forme de beaux cristaux verts qui, soumis à la distillation, fournissent de l'acide acétique mêlé d'acétone. Dans cette opération, il se forme un sublimé blanc qui s'attache au col de la cornue. Ce corps est un acétate de sous-oxyde de cuivre ; entraîné dans le récipient, il s'oxyde, et se change en acétate de protoxyde qui colore en bleu le liquide distillé. Ce produit redistillé était connu sous le nom de *vinaigre radical*. Il reste dans la cornue, après cette décomposition, du cuivre très-oxydable, qui prend feu lorsqu'on le chauffe légèrement à l'air.

La dissolution de cet acétate réduit les sels de l'oxyde Cu O, et nous a servi pour préparer l'oxyde Cu^2O (212).

On désigne sous le nom de *vert-de-gris* un acétate basique qu'on obtient en exposant à l'air des plaques de cuivre mouillées de vinaigre ou entourées de marc de raisin. Le métal se recouvre de croûtes verdâtres dont la formule est

$$2\,CuO, C^4H^3O^3 + 6\,HO.$$

Ce sel dissous dans l'acide acétique donne une liqueur qui soumise à l'évaporation produit le verdet.

Acétates de plomb. — L'acétate neutre $PbO, C^4H^3O^3 + 3HO$ se prépare en traitant la litharge ou le massicot par de l'acide acétique en léger excès. Ce sel, connu sous les noms de *sel* ou de *sucre de Saturne*, cristallise en prismes incolores, à base rhombe, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Sa saveur est douce. Il est vénéneux.

Il est employé, comme réactif des sels de plomb, et pour préparer l'acétate d'alumine et le chromate de plomb.

Mis en digestion avec un excès de litharge, il fournit un acétate sexbasique. Si l'on emploie pour 10 p. d'acétate neutre 7 p. de litharge, et qu'on mette ce mélange en digestion avec 30 p. d'eau, il se forme de petites aiguilles d'un sel tribasique, $3PbO, C^4H^3O^3 + HO$. Enfin, ce sel dissous dans l'acétate neutre donne un acétate sesquibasique qui se dépose en cristaux.

L'extrait de saturne est une solution renfermant un mélange d'acétate neutre et d'acétate sesquibasique de plomb que l'on prépare en faisant bouillir

9 p. d'eau,
1 p. de litharge,
et 3 p. d'acétate neutre.

Lorsqu'on verse ce liquide dans de l'eau ordinaire, l'acide carbonique et les sulfates contenus dans l'eau produisent du carbonate et du sulfate de plomb insolubles et blancs, qui rendent l'eau laiteuse (*eau blanche*).

Les sous-acétates de plomb servent à fabriquer la céruse (207). On les emploie pour précipiter les matières albuminoïdes et gommeuses.

ACIDES AMIDÉS.

268. On donne ce nom à des corps dont le premier a été isolé par M. Balard : c'est l'acide oxamique. Ce sont des substances qu'on peut considérer comme dérivées des acides par la substitution d'un équivalent du radical (AzH^2) à H.

M. Cahours a fait voir que la glycocolle, produit que l'on obtient par le dédoublement de l'acide hippurique (273) ou de la gélatine doit être considérée comme l'acide *acétamique*. Il a reproduit en effet cette substance en faisant agir une solution

alcoolique d'ammoniaque sur de l'acide monochloracétique :

Acide acétique..... $C^4H^3O^2\left\{\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O^2$,

Acide monochloracétique..... $C^4H^2ClO^2\left\{\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O^2$,

Glycocolle (acide acétamique).. $C^4H^2(AzH^2)O^2\left\{\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

L'alanine, qui s'obtient par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde, est de

l'acide propionamique... $C^6H^4(AzH^2)O^2\left\{\begin{matrix}\\\\\end{matrix}\right\}O^2$.

La leucine, qui est produite par l'action des bases et des acides étendus sur les matières albuminoïdes, et par la putréfaction de ces corps, est de

l'acide caproamique... $C^{12}H^{10}(AzH^2)O^2\left\{\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O^2$.

269. **Glycocolle**, $C^4H^5AzO^4$. — Ce corps se produit lorsque l'on fait bouillir la gélatine avec de l'acide sulfurique étendu, et lorsqu'on dédouble l'acide glycocolique par les solutions alcalines bouillantes. Le meilleur moyen de le préparer consiste à faire réagir l'acide chlorhydrique sur l'acide hippurique; il y a fixation d'eau :

$$\underbrace{C^{18}H^8AzO^5HO}_{\text{acide hippurique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^5O^3HO}_{\text{acide benzoïque.}} + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{glycocolle.}}.$$

On filtre pour séparer l'acide benzoïque. La glycocolle se trouve dans la liqueur en combinaison avec l'acide chlorhydrique. On ajoute au liquide un alcali et de l'alcool concentré : la glycocolle se sépare en prismes aplatis volumineux.

Ce corps est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et dans l'éther, doué d'une saveur douce : de là son nom de *sucre de gélatine*.

Il jouit de la propriété de se combiner avec les bases, les acides et les sels.

ACIDE BENZOÏQUE.

$C^{14}H^5O^3HO = 122$.

Densité de vapeur rapportée à l'air, 4,27.
Double densité de vapeur rapportée à l'hydrogène ou poids de la molécule, 122.
Formule moléculaire, $C^7H^6O^2$.
Il fond à 120° ; il bout à 250°.

270. On l'obtient par voie sèche et par voie humide. Pour le

préparer par la première méthode, on place dans un vase en terre des poids égaux de sable et de benjoin, on recouvre ce mélange d'une feuille de papier à filtre, que l'on colle sur les bords, et on colle sur la terrine un long cône de carton blanc. On chauffe sur un feu doux pendant deux heures, et on détache le cône après refroidissement. L'acide benzoïque s'y condense en belles lames ou en aiguilles.

Pour l'obtenir par voie humide, on mêle du benjoin pilé avec la moitié de son poids de chaux, et on fait bouillir pendant une demi-heure dans une marmite en fonte avec six fois son poids d'eau en ayant soin d'agiter le mélange. On jette sur une toile et on traite à deux reprises le résidu par une nouvelle quantité d'eau.

Les liqueurs sont réduites aux deux tiers de la quantité d'eau employée dans le premier traitement et sursaturées par l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque se sépare ; on le fait recristalliser dans l'eau bouillante.

On le retire aussi de l'urine des herbivores, de l'urine de cheval par exemple. A cet effet, on la réduit par la chaleur, et on la traite par l'acide chlorhydrique : il se produit un dépôt d'acide hippurique, qui chauffé avec de l'acide sulfurique étendu se transforme en acide benzoïque.

Cet acide cristallise en lames ou en aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau froide, se dissolvant assez bien dans l'eau bouillante, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Cet acide a les plus grandes analogies avec l'acide acétique. Il se dédouble, par son passage dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, en benzine et en acide carbonique,

$$C^{14}H^6O^4 = C^{12}H^6 + C^2O^4.$$

Le chlore, le brome, l'acide azotique monohydraté, le transforment en acides chlorés, bromés, nitrés, produits par substitution,

Acide chlorobenzoïque... $C^{14}H^5ClO^3, HO$,
Acide dinitrobenzoïque... $C^{14}H^3(AzO^4)^2O^3, HO$.

Le benzoate d'ammoniaque distillé fournit le benzonitrile,

$$AzH^4O, C^{14}H^5O^3 = C^{14}H^5Az + 2(H^2O^2).$$

Les benzoates alcalins traités par le chlorure ou par l'oxychlorure de phosphore fournissent le chlorure de benzoïle, le-

quel, soumis à l'action du benzoate en excès, donne de l'acide benzoïque anhydre,

$$3\,(KO, C^{14}H^5O^3) + PhO^2Cl^3 = \underbrace{3\,(C^{14}H^5O^2Cl)}_{\text{chlorure de benzoïle.}} + 3\,KO, PhO^3.$$

$$C^{14}H^5O^2Cl + KO, C^{14}H^5O^3 = \underbrace{C^{28}H^{10}O^4}_{\substack{\text{acide benzoïque}\\ \text{anhydre.}}} + KCl.$$

Le benzoate de chaux soumis à l'action d'une haute température fournit de la benzone,

$$2\,(CaO, C^{14}H^5O^3) = 2\,CaO, C^2O^4 + C^{26}H^{10}O^2.$$

L'acide benzoïque et les acides de sa série donnent naissance à des acides amidés comme l'acide acétique et les autres acides gras. Enfin, l'acide benzoïque est monobasique, et les benzoates sont généralement solubles comme les acétates.

L'acide benzoïque ingéré dans les aliments est transformé dans l'économie en acide hippurique.

Acide cinnamique. — On trouve dans certains baumes un acide, nommé l'*acide cinnamique*, qui a pour formule

$$C^{18}H^7O^3HO.$$

Il a des traits de ressemblance frappants avec l'acide benzoïque; il se produit comme ce dernier par l'oxydation d'un aldéhyde. Cet aldéhyde est l'essence de cannelle préparée par la distillation de la cannelle avec l'eau, c'est-à-dire de l'écorce du *laurus cinnamomum*. Cette essence, $C^{18}H^8O^2$, est solide à 0°, liquéfiable à + 5°. Son mode de formation, ses propriétés sont celles de l'essence d'amandes amères (262) : on l'a nommée l'*hydrure de cinnamyle*.

ACIDE HIPPURIQUE.

$C^{18}H^9AzO^6$.

271. L'urine des herbivores renferme une notable proportion de cet acide, qui existe en petite quantité dans l'urine humaine; une nourriture frugivore l'augmente beaucoup. Pour le préparer on fait bouillir l'urine de cheval ou de vache avec un lait de chaux; on filtre, puis on évapore au dixième. On mêle le résidu avec un grand excès d'acide chlorhydrique, et on laisse reposer dix à douze heures. L'acide hippurique impur précipité est

redissous dans la soude et précipité une seconde fois par l'acide chlorhydrique. On ajoute du noir animal à la solution saline si la teinte brune persiste. M. Dessaignes a préparé cet acide artificiellement en faisant agir la glycocolle zincique sur le chlorure de benzoïle :

$$C^4 H^4 Zn Az O^4 + C^{14} H^5 O^2 Cl = C^{18} H^9 Az O^6 + Zn Cl.$$

L'acide hippurique forme des prismes incolores exigeant 600 p. d'eau froide pour se dissoudre, mais très-solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool. Il se décompose à 240°, et l'on trouve de l'acide benzoïque et de l'acide cyanhydrique dans le produit distillé.

Soumis à l'action des réactifs oxydants, il fournit des composés benzoïques : ainsi, le mélange d'acide sulfurique et de bioxyde de manganèse, ou le chlorure de chaux traité par un acide, le transforment en acide benzoïque, acide carbonique, etc. Le peroxyde de plomb en présence de l'eau le change en benzamide. L'acide azoteux donne avec lui de l'acide benzoglycollique.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau acide, il se change en glycocolle et en acide benzoïque :

$$C^{18} H^9 Az O^6 + H^2 O^2 = C^4 H^5 Az O^4 + C^{14} H^6 O^4.$$

La même transformation a lieu sous l'influence de certains ferments.

ALCALOÏDES.

ALCALIS ARTIFICIELS.

Primaires.

$C^{2n}H^{2n+3}Az$.

272. **Méthylamine**..... C^2H^5Az.
Éthylamine..... C^4H^7Az.
Propylamine..... C^6H^9Az.
Butylamine..... $C^8H^{11}Az$.
Allylamide..... $C^{10}H^{13}Az$.
Caprylamine..... $C^{16}H^{19}Az$.

$C^{2n}H^{2n+1}Az$.

Acétylamine..... C^4H^5Az.
Amylamine..... C^8H^7Az.

$C^{2n}H^{2n-5}Az$.

Phenylamine. *Aniline*..... $C^{12}H^7Az$.
Toluidine..... $C^{14}H^9Az$.
Xylidine..... $C^{16}H^{11}Az$.
Cumidine..... $C^{18}H^{13}Az$.

$C^{2n}H^{2n-7}Az$.

Phtalidamine..... $C^{16}H^9Az$

$C^{2n}H^{2n-11}Az$.

Naphtalamine..... $C^{20}H^9Az$

Secondaires.

Diméthylamine..... C^4H^7Az
Méthyléthylamine..... C^6H^9Az

Tertiaires.

Triméthylamine..... C^6H^9Az.
Diméthyléthylamine..... $C^8H^{11}Az$.
Méthyléthylamylamine..... $C^{16}H^9Az$

Alcalis phosphorés.

Méthylphosphine..... C^2H^5Ph

Diméthylphosphine..... $C^{4}H^{7}Ph$.
Triméthylphosphine..... $C^{6}H^{9}Ph$.

Alcali arsénié.

Triéthylarsine..... $C^{12}H^{5}As$.

Alcali antimonié.

Triéthylstilbine..... $C^{12}H^{15}Sb$.

Alcalis quaternaires.

Oxyde de tetréthylammonium... $C^{16}H^{20}AzO$.
Oxyde de tétraméthylphosphine.. $C^{8}H^{12}PhO$.
Oxyde de tétréthylarsine..... $C^{16}H^{20}AsO$.

ALCALIS NATURELS.

1° des *Quinquinas.*

Quinine et quinidine..... $C^{10}H^{24}Az^{2}O^{4}$.
Cinchonine..... $C^{10}H^{24}Az^{2}O^{2}$.

2° de l'*Opium.*

Morphine..... $C^{34}H^{19}AzO^{6}$.
Codéine..... $C^{36}H^{21}AzO^{6}$.
Thébaïne..... $C^{38}H^{21}AzO^{6}$.
Narcotine..... $C^{44}H^{23}AzO^{14}$.
Papavérine..... $C^{40}H^{21}AzO^{8}$.
Narcéine..... $C^{46}H^{29}AzO^{18}$.

3° des *Strychnos.*

Strychnine..... $C^{42}H^{22}Az^{2}O^{4}$.
Brucine..... $C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8}$.

4° des *Solanées.*

Nicotine..... $C^{20}H^{14}Az^{2}$.
Atropine..... $C^{34}H^{23}AzO^{6}$.
Hyoscyamine..... id.?

5° de la *Ciguë.*

Conicine..... $C^{16}H^{15}Az$.

6°.

Aconitine..... $C^{60}H^{47}AzO^{14}$.
Vératrine..... $C^{64}H^{52}Az^{2}O^{16}$.

7°.

Harmine..... $C^{26}H^{12}Az^{2}O^{2}$.
Harmaline..... $C^{26}H^{14}Az^{2}O^{2}$.

Nous ne devrions examiner ici que les alcaloïdes monoatomiques. Mais comme la classification des alcaloïdes naturels reste à faire presque complétement, et que cette distinction n'est pas possible dans l'état actuel de la science, nous allons étudier ici tous les alcaloïdes indistinctement.

On s'était imaginé que la nature végétale ne fournissait pas de composés alcalins; aussi n'admit-on qu'avec une certaine difficulté la découverte de ces corps. Ce fut Sertuerner qui en 1816 retira d'une façon incontestable la première base qui est la morphine. Ce fait resta isolé jusqu'en 1819, où Pelletier et Caventou isolèrent la quinine des quinquinas, et montrèrent que les plantes très-actives employées en pharmacie devaient le plus souvent cette énergie à des composés capables de s'unir aux acides, et de former avec eux des sels définis, cristallisables. Depuis cette époque le nombre des alcalis organiques est devenu très-considérable, et l'on a découvert des méthodes régulières à l'aide desquelles on prépare des alcaloïdes artificiellement.

C'est M. Fritzsche qui obtint en 1840 le premier alcaloïde artificiel, en distillant l'indigo avec de la potasse; il lui donna le nom d'*aniline*. Gerhardt prépara la quinoléine par cette méthode, M. Cahours la pipéridine, et M. Chautard la toluidine.

La distillation des matières organiques fournit des alcalis; ainsi on en a retiré plusieurs de l'huile de Dippel, et des produits de la distillation d'autres composés organiques.

On doit à M. Zinin une méthode très-générale qui consiste à faire agir les corps réducteurs sur les composés nitrés, comme la nitrobenzine. On dissout le corps nitré dans une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, et on abandonne le mélange à lui-même; peu à peu du soufre se dépose et l'hydrogène de l'acide sulfhydrique réduit l'oxygène du composé nitré. Exemple, la nitrobenzine :

$$C^{12}H^5AzO^4 + 6HS = 2H^2O^2 + S^6 + \underbrace{C^{12}H^7Az}_{\text{aniline.}}$$

Aujourd'hui on substitue à ce mode de réduction, peu commode dans l'emploi et lent dans l'exécution, l'action du fer sur l'acide acétique (M. Béchamp) ou celle du zinc, de l'étain, sur l'acide chlorhydrique.

M. Wurtz a donné une méthode très-intéressante, qui a amené la découverte d'alcaloïdes très-semblables à l'ammoniaque, nommés pour cette raison les ammoniaques composés.

Elle consiste à faire réagir la potasse sur les éthers cyaniques; ces corps se décomposent à la façon de l'acide cyanique :

$$C^2\,Az\,O(H)\,O + 2\,K\,O,H\,O = \underbrace{Az\,H^3}_{\text{ammoniaque.}} + 2\,(K\,O, C\,O^2).$$

$$C^2\,Az\,O,(C^4\,H^5)\,O + 2\,K\,O\,H\,O = \underbrace{Az\,H^2\,(C^4\,H^5)}_{\substack{\text{ammoniaque éthylée}\\ \text{ou éthylamine.}}} + 2\,(K\,O\,C\,O^2).$$

M. Hofmann fit connaître, très-peu de temps après la publication du procédé de M. Wurtz, une méthode qui permettait de préparer plus simplement les ammoniaques composées découvertes par le savant français et qui donnait le moyen de remplacer, non plus un seul équivalent d'hydrogène par les radicaux ($C^2\,H^3$), ($C^4\,H^5$), etc., mais de substituer ces radicaux à tout l'hydrogène de l'ammoniaque $Az\,H^4\,O$.

La méthode de M. Hofmann consiste à faire réagir l'ammoniaque sur les éthers chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, et surtout sur ces derniers. Prenons pour exemple l'iodure d'éthyle.

272. **Éthylamine.** On chauffe au bain-marie, dans des tubes en verre vert scellés, 10 à 15 gr. d'iodure d'éthyle, et 50 gr. de solution aqueuse d'ammoniaque :

$$C^4\,H^5\,I + Az\,H^3 = C^4\,H^7\,Az,H\,I.$$

Lorsque la liqueur est homogène on la laisse refroidir, puis on la décompose par une solution de potasse en recueillant les vapeurs dans de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique. On évapore à sec la solution chlorhydrique, et on traite le résidu par de l'alcool absolu, qui dissout le chlorhydrate d'éthylamine et laisse à l'état insoluble le chlorhydrate d'ammoniaque provenant de l'ammoniaque employée en excès. La solution de chlorhydrate d'éthylamine est évaporée à sec, et les cristaux déliquescents obtenus sont décomposés par la potasse dans un ballon à l'aide d'une légère chaleur. L'alcali volatilisé est condensé dans un récipient refroidi.

L'éthylamine peut se préparer aussi par la méthode de M. Wurtz.

L'éthylamine est un liquide mobile, doué d'une odeur et d'une saveur fortes, analogues à celles de l'ammoniaque. On n'a pas réussi à la solidifier; elle bout à 18°,7. Elle se dissout dans l'eau et donne une solution très-caustique. Elle est également solu-

ble dans l'alcool et dans l'éther. Elle est combustible, et elle brûle avec une flamme bleue, jaune sur les bords.

Elle chasse l'ammoniaque de ses combinaisons. Sa solution présente les réactions de l'ammoniaque, et, pour n'en citer qu'un exemple, nous dirons qu'elle donne avec les sels de cuivre un précipité blanc bleuâtre qui se dissout en donnant une liqueur aussi belle que le bleu céleste. Elle en diffère par le caractère suivant : l'éthylamine précipite l'alumine de ses sels, et le précipité est soluble dans un excès d'alumine, ce qui n'a pas lieu pour l'ammoniaque.

On peut envisager l'éthylamine et les alcaloïdes analogues comme de véritables éthers ammoniacaux. En effet, un éther est le résultat de l'union d'un alcool avec un acide duquel se sont séparés les éléments de l'eau,

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{éther acétique.}} = C^4H^6O^2 + C^4H^4O^4 - 2HO.$$

Or il en est de même des alcaloïdes,

$$\underbrace{C^4H^7Az}_{\text{éthylamine.}} = C^4H^6O^2 + AzH^3 - 2HO,$$

et à chaque alcool correspond une série d'alcalis, comme une série d'éthers.

Dès lors les différentes formules par lesquelles on peut représenter les éthers s'appliquent aux alcaloïdes ; ainsi on a

$$\text{Éthylamine} = C^4H^4AzH^3 = C^4H^5AzH^2.$$

Aujourd'hui on donne la préférence à la notation de Gerhardt :

Ammoniaque. $AzH^3 = Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = 4$ vol.

Éthylamine.. $C^4H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right.$ id.

Méthylamine. $C^2H^5Az = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\H\\H\end{matrix}\right.$ id.

Aniline ..... $C^{12}H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right.$ id.

273. Classification des alcaloïdes. — M. Hofmann a donné le nom d'alcaloïdes *primaires* ou *amidés* à l'éthylamine et aux bases dans lesquelles un seul équivalent d'hydrogène a été remplacé par un radical.

Les éthers minéraux sont susceptibles, dans certaines conditions, d'agir comme l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque, mais l'action est beaucoup moins énergique et moins régulière; cependant l'éther nitrique fournit de bons résultats. On ne pourrait pas employer un éther à acide organique; il se produit un amide, et l'alcool est régénéré.

$$C^6H^8O^4 + AzH^3 = \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{acétamide.}} + C^4H^6O^2.$$

M. Hofmann, après avoir préparé l'éthylamine par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'ammoniaque, tenta de faire réagir le même réactif sur l'éthylamine. La réaction réussit parfaitement :

$$Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H\\H\end{matrix}\right. + C^4H^5I = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5,HI\\H\end{matrix}\right.$$

L'iodhydrate obtenu traité par la potasse ou la chaux fournit une seconde base, qui est de l'ammoniaque diétylée, et qu'on nomme la *diéthylamine*. On a par exemple :

$$\text{Diéthylamine....}\quad C^8H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Diméthylamine...}\quad C^4H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}C^2H^3\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right.$$

$$\text{Éthylaniline.....}\quad C^{16}H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\C^4\ H^5\\H\end{matrix}\right.$$

Ces bases ont reçu de M. Hofmann le nom d'alcalis *secondaires* ou *imidés*.

Les alcaloïdes secondaires sont attaqués par l'iodure d'éthyle et par les autres éthers iodhydriques, et il en résulte, par suite d'une réaction identique à celle qui a donné naissance aux

bases primaires et secondaires, des bases tertiaires nommées aussi bases *nitrilées*. Telles sont :

$$\text{la triéthylamine.....} \quad C^{12}H^{15}Az = Az\begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{cases}$$

$$\text{la méthyléthylamylamine.} \quad C^{16}H^{19}Az = Az\begin{cases} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{cases}$$

$$\text{la méthyléthylamiline....} \quad C^{18}H^{13}Az = Az\begin{cases} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \end{cases}$$

Ces bases se rattachent aux alcools comme les bases primaires. Ainsi la diéthylamine dérive de l'action de 2 molécules d'alcool sur 1 molécule d'ammoniaque avec élimination de 2 molécules d'eau :

$$2(C^4H^6O^2) + AzH^3 - 2H^2O^2 = C^8H^{11}Az.$$

Pareillement, les alcalis tertiaires peuvent être considérés comme dérivés de 3 molécules d'alcool et de 1 molécule d'ammoniaque avec élimination de 3 molécules d'eau.

La triéthylamine attaque l'éther iodhydrique, et il se forme le composé,

$$C^{16}H^{20}AzI.$$

Ce corps traité par de l'oxyde d'argent fournit une base oxygénée *quaternaire* :

$$C^{16}H^{20}AzI + AgOHO = AgI + C^{16}H^{20}AzO.$$

Cette substance est très-caustique, très-soluble dans l'eau, et fixe comme la potasse. Les iodures de méthyle, d'amyle, etc., produisent dans les mêmes conditions des alcaloïdes comparables aux précédents.

Amides, alcalamides. — Les amides sont tout à fait comparables par leur composition avec les alcaloïdes; les différences de leurs propriétés tiennent à ce que les radicaux des amides sont des radicaux d'acides, au lieu d'être des radicaux d'alcools :

$$\text{Ainsi l'acétamide....} \quad C^4H^5O^2 = Az\begin{cases} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{cases}$$

Il y a des combinaisons mixtes d'amidés et d'alcaloïdes : telles sont l'acétanilide,

$$Az\begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \\ H \end{cases}$$

et l'éthyldiacétamine,

$$Az\begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{cases}$$

ALCALOIDES NATURELS.

274. Les alcaloïdes naturels paraissent avoir une composition analogue à celle des alcalis artificiels. Les uns ne s'attaquent pas par l'iodure d'éthyle, et doivent être rangés parmi les alcalis quaternaires; les autres s'attaquent, et on peut conclure du nombre de bases qu'ils fournissent dans cette action, s'ils appartiennent aux alcaloïdes primaires, secondaires ou tertiaires.

Les propriétés des alcaloïdes naturels ont une grande analogie avec celles des alcaloïdes artificiels. Ainsi ils sont azotés; ceux qui ne renferment pas d'oxygène sont d'ordinaire volatils, tandis que ceux qui sont oxygénés sont fixes. Ils sont solubles surtout dans l'alcool; l'éther, le chloroforme, les carbures d'hydrogène, les huiles en dissolvent un certain nombre. L'eau ne dissout guère parmi les alcaloïdes artificiels que ceux qui, comme l'éthylamine, ont un équivalent très-faible : ce liquide dissout assez bien la codéine et la narcéine. A l'exception de la quinidine et de la cinchonine, ils dévient à gauche le plan de polarisation.

Ils ont les propriétés chimiques de l'ammoniaque ou celles de la potasse; ainsi, ils fournissent avec le bichlorure de platine des chlorures doubles, peu solubles, jaunes, cristallisables. Ils se combinent également avec le chlorure d'or et le bichlorure de mercure.

Les alcalis naturels ont d'ordinaire une saveur amère, une action énergique sur l'économie. Parmi leurs sels, les sulfates, les azotates, les chlorhydrates et les acétates sont le plus souvent solubles, tandis que les oxalates, les tartrates et les tannates sont insolubles.

L'innocuité des matières tannantes, et l'insolubilité du composé formé par le tannin avec les alcaloïdes font du tannin et

des substances astringentes des contre-poisons recommandés dans le traitement des personnes empoisonnées par les alcaloïdes. Ce précipité est soluble dans les liqueurs acides et alcalines.

Les alcaloïdes sont le plus souvent précipités par la potasse, la soude et l'ammoniaque de leurs solutions salines. L'eau iodée et la solution de l'iode dans l'iodure de potassium les précipitent complétement.

D'après M. Schulze, la liqueur que l'on obtient en versant du perchlorure d'antimoine dans une solution d'acide phosphorique est un réactif qui précipite la plupart des bases organiques.

La liqueur la plus sensible pour rechercher la présence des alcaloïdes est l'iodure double de potassium et de mercure. Suivant M. Mayer, les doses les plus convenables pour préparer ce réactif sont 49 gr. d'iodure de potassium et 135 gr. de sublimé corrosif pour un litre d'eau. Il convient de verser le réactif dans la solution de l'alcaloïde, qui peut être neutre, acide ou même faiblement alcaline. Ce réactif a l'avantage de ne pas précipiter l'ammoniaque, il a l'inconvénient de précipiter les substances albuminoïdes et gélatineuses lorsque la liqueur est acide ; c'est pourquoi l'on doit opérer avec une liqueur légèrement alcaline, et encore y a-t-il toujours des craintes à concevoir lorsque la solution renferme des matières animales. On devra se rappeler aussi que la présence du sucre, de l'acide tartrique, de l'albumine peut masquer les réactions d'un grand nombre d'alcaloïdes.

NICOTINE.

$C^{20}H^{14}Az^2$.

275. On la retire du tabac, *nicotiana tabacum*. A cet effet, on fait une décoction de tabac et on évapore la liqueur en sirop. L'extrait est traité par deux fois son volume d'alcool à 85°, qui précipite des sels et des substances brunes. La solution alcoolique est distillée, et le résidu est soumis au besoin à un second traitement semblable. L'extrait alcoolique est mêlé à une solution concentrée de potasse, et le mélange est agité avec de l'éther. On décante la liqueur éthérée et on y ajoute de l'acide oxalique; le dépôt est décomposé par la potasse, et la nicotine mise en liberté est reprise par de l'éther, qui la dissout. Cette solution éthérée est évaporée au bain-marie, et le résidu est distillé au bain d'huile dans un courant d'hydrogène.

La nicotine est un liquide incolore, ne se solidifiant pas à — 10°, bouillant vers 245° en se décomposant légèrement. Elle

a une odeur vireuse ; elle se colore, puis se résinifie à l'air. L'eau, l'alcool, l'éther la dissolvent, les solutions sont très-lévogyres.

La nicotine est une base énergique ; elle répand des fumées quand on en approche une baguette imbibée d'acide chlorhydrique, elle précipite les oxydes métalliques. Elle exige deux équivalents d'acide monobasique pour se saturer ; le chlorhydrate $C^{20}\ H^{14}\ Az^2$, 2HCl est déliquescent et cristallisable.

Elle ne renferme pas d'hydrogène remplaçable par du méthyle, de l'éthyle, etc., de sorte qu'on peut la considérer comme ayant pour formule rationnelle

$$\left.\begin{matrix}(C^{10}\ H^7)'''\\(C^{10}\ H^7)'''\end{matrix}\right\} Az^2,$$

c'est-à-dire comme formée par l'union de l'azote avec un radical triatomique $C^{10}\ H^7$.

TITRE EN NICOTINE DES PRINCIPAUX TABACS.

Havane....	2,0	pour 100 de nicotine.
Maryland..	2,3	»
Nord.....	6,6	»
Virginie....	6,9	»
Lot.....	8,0	»

(M. Schlœsing.)

Empoisonnement par le tabac, par la nicotine. — L'ingestion de la poudre de tabac ou d'une décoction concentrée de cette matière amène des désordres graves après quelques minutes : céphalalgie intense, nausées et vomissements, violentes douleurs à l'abdomen, pâleur exceptionnelle, enfin prostration extrême.

L'infusion de café non torréfié, de thé ou de toute substance astringente (poudre de quinquina, écorce de chêne), sont les seuls contre-poisons indiqués, et ils sont loin d'être certains. Il faut favoriser les vomissements.

La nicotine est un des poisons les plus redoutables. A peine est-elle ingérée que son action se manifeste, parce qu'elle est soluble dans l'eau. Le système nerveux est surtout affecté. Deux ou trois gouttes suffisent pour donner la mort.

Deux gouttes placées dans la gueule d'un chien amenèrent presque instantanément les phénomènes suivants. La respiration s'embarrassa, l'animal chancela, et fut agité de convulsions affreuses. Il renversa la tête en arrière, tomba sans pouvoir se relever, et il périt quelques instants après complétement paralysé.

La nicotine agit aussi comme caustique en irritant le tube digestif, une vive douleur s'y déclare, suivie de vomissements et de diarrhée.

C'est à un empoisonnement commis en Belgique dans l'année 1850, au moyen de cet agent, que nous devons le remarquable mode de recherche des alcaloïdes que nous allons faire connaître.

PROCÉDÉ DE M. STAS POUR LA RECHERCHE DES ALCALOIDES.

276. Nous citerons textuellement les paroles de cet habile chimiste.

« Je suppose d'abord qu'il s'agisse de rechercher un alcaloïde dans le contenu de l'estomac ou des intestins : on commence par additionner ces matières avec le double de leur poids d'alcool pur et le plus concentré possible ; on ajoute ensuite, suivant la quantité et l'état de la matière suspecte, 1 1/2 à 2 grammes d'acide tartrique ou d'acide oxalique, mais de préférence de l'acide tartrique ; on introduit le mélange dans un ballon et on chauffe jusqu'à 70 ou 75 degrés. Après le refroidissement complet, on jette le tout sur un filtre de papier Berzélius, on lave le produit insoluble à l'aide de l'alcool concentré : on évapore ensuite le liquide filtré dans le vide, ou si on n'a pas de machine pneumatique à sa disposition, on abandonne le liquide à un fort courant d'air, à une température qui ne peut être supérieure à 35 degrés.

« Si, après la volatilisation de l'alcool, le résidu renferme des corps gras ou d'autres matières insolubles, on verse de nouveau le liquide sur un filtre mouillé par de l'eau distillée ; on évapore ensuite dans le vide pneumatique, jusqu'à presque siccité, le liquide filtré auquel on a joint l'eau de lavage du filtre. Si l'on est privé d'une machine pneumatique, on place le vase qui renferme le liquide sous une grande cloche au-dessus de l'acide sulfurique concentré. On reprend ensuite le résidu par de l'alcool anhydre et froid, en prenant la précaution de bien épuiser la matière ; on évapore l'alcool libre à l'air à la température ordinaire, ou mieux dans le vide ; on dissout le résidu acide dans la plus petite quantité d'eau possible, on introduit la solution dans un petit flacon éprouvette, et on ajoute peu à peu du bicarbonate de soude ou bicarbonate de potasse pur et pulvérisé, jusqu'à ce qu'une nouvelle quantité ne produise plus d'effervescence d'acide carbonique. On agite alors le tout avec quatre ou

cinq fois son volume d'éther, et on abandonne au repos. Quand l'éther surnageant est parfaitement éclairci, on en décante une petite partie dans une capsule de verre, on l'abandonne dans un lieu bien sec à l'évaporation spontanée.

« Maintenant deux ordres de faits peuvent se présenter : ou bien l'alcaloïde contenu dans la matière suspecte est liquide et volatil, ou bien il est solide et fixe. Je vais examiner les deux hypothèses. »

277. **Recherche d'un alcaloïde liquide et volatil.**— « Je suppose qu'il existe un alcaloïde liquide et volatil : dans ce cas, par l'évaporation de l'éther, il reste autour de la paroi interne de la capsule de faibles stries liquides qui se rendent lentement au fond du vase.

« Dans cette circonstance, sous l'influence de la chaleur seule de la main, le contenu de la capsule exhale une odeur plus ou moins désagréable, qui devient, suivant la nature de l'alcaloïde, plus ou moins piquante, suffocante, irritante ; il présente, en un mot, une odeur qui rappelle celle d'un alcali volatil, masquée par une odeur animale; si l'on découvre quelque indice de la présence d'un alcaloïde volatil, on ajoute alors au contenu du flacon dont on a décanté une petite quantité d'éther, 1 ou 2 centimètres cubes d'une forte solution de potasse ou de soude caustique, et on agite de nouveau le mélange. Après un repos convenable, on décante l'éther dans un flacon-éprouvette; on épuise le mélange par trois ou quatre traitements à l'éther, et on réunit tout le liquide éthéré dans le même flacon. On verse ensuite dans cet éther, tenant l'alcaloïde en solution 1 ou 2 centimètres cubes d'eau acidulée par un cinquième de son poids d'acide sulfurique pur; on agite pendant quelque temps et on abandonne au repos ; on décante l'éther surnageant et on lave le liquide acide à l'aide d'une nouvelle quantité d'éther. Comme les sulfates d'ammoniaque, de nicotine, d'aniline, de quinoléine, de picoline, de pétinine sont entièrement insolubles dans l'éther, l'eau acidulée par l'acide sulfurique renferme maintenant sous un petit volume à l'état de sulfate pur l'alcaloïde ; tandis que le sulfate de conicine étant soluble dans l'éther, celui-ci peut contenir une petite quantité de cet alcaloïde ; mais la majeure partie reste toujours en solution dans l'eau acide. L'éther, de son côté, retient toutes les matières animales qu'il a enlevées à la solution alcaline. Son évaporation spontanée laisse donc une petite quantité d'un résidu faiblement coloré en jaune, d'une odeur animale repoussante, mêlé d'une certaine quantité de

sulfate de conicine, quand, par exemple, cet alcaloïde existe dans la matière suspecte soumise à l'analyse.

« Pour extraire l'alcaloïde de la solution de sulfate acide, on additionne celle-ci d'une solution aqueuse et concentrée de potasse ou de soude caustique; on agite et on épuise le mélange par l'éther pur. L'éther dissout l'ammoniaque et l'alcaloïde devenus libres. On abandonne la solution éthérée à la plus basse température possible à l'évaporation spontanée. La presque totalité de l'ammoniaque se volatilise avec l'éther, tandis que l'alcaloïde reste pour résidu. Pour éliminer les dernières traces d'ammoniaque, on expose un instant le vase qui renferme l'alcaloïde dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, et on obtient l'alcali organique avec les caractères physiques et chimiques qui lui appartiennent et qu'il s'agit alors de déterminer rigoureusement. »

Recherche d'un alcaloïde solide et fixe. — « Je suppose maintenant que l'alcaloïde soit solide et fixe : dans ce cas, suivant la nature de l'alcali, il peut arriver que l'évaporation de l'éther, provenant du traitement de la matière acide à laquelle on a ajouté du bicarbonate de soude, laisse ou ne laisse pas un résidu renfermant un alcaloïde. Dans cette dernière alternative, on ajoute une solution de potasse ou de soude caustique au liquide et on agite vivement avec l'éther.

« Celui-ci dissout l'alcali végétal devenu libre et resté dans la solution de potasse ou de soude. Dans l'un et l'autre cas, on épuise la matière à l'éther. Quel que soit l'agent qui ait mis l'alcaloïde en liberté, que ce soit le bicarbonate de soude ou de potasse, ou la soude ou la potasse caustique, il reste, par l'évaporation de l'éther, autour de la capsule, un corps solide, mais le plus souvent une liqueur incolore, laiteuse, tenant des corps solides en suspension. L'odeur de la matière est animale, désagréable, mais nullement piquante. Elle bleuit d'une manière permanente le papier de tournesol.

« Quand on découvre ainsi un alcaloïde solide, la première chose à faire, c'est de tâcher de l'obtenir à l'état cristallisé, afin de pouvoir déterminer sa forme. On verse donc quelques gouttes d'alcool dans la capsule qui renferme l'alcaloïde, et on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. Mais il est bien rare que l'alcaloïde retiré par le procédé indiqué soit assez pur pour pouvoir cristalliser. Presque toujours il est souillé par des matières étrangères. Pour l'isoler de ces substances, on verse dans la capsule quelques gouttes d'eau très-faiblement acidulée par de

l'acide sulfurique, et on les promène dans une capsule pour mettre le liquide acide en contact avec la matière : généralement, on observe que l'eau acide ne mouille pas la paroi du vase : la matière qui y est contenue se sépare en deux parties, l'une formée de matière grasse, reste adhérente à la paroi ; l'autre, alcaline, se dissout et se transforme en sulfate acide.

« On décante avec précaution le liquide acide, qui doit être limpide et incolore si l'opération est bien exécutée : on lave la capsule par quelques gouttes d'eau acidulée qu'on ajoute au premier liquide et on évapore le tout jusqu'aux trois quarts dans le vide, ou bien sous une simple cloche au-dessus de l'acide sulfurique. On verse ensuite dans le résidu une solution très-concentrée de carbonate de potasse pur, et on reprend enfin le tout par de l'alcool anhydre. Celui-ci dissout l'alcaloïde, tandis qu'il laisse intacts le sulfate de potasse et l'excès de carbonate de potasse : l'évaporation de la solution alcoolique fournit l'alcaloïde cristallisé.

« Il s'agit maintenant d'en constater les propriétés, pour pouvoir en déduire l'individualité.

« J'ai appliqué les principes que je viens d'exposer à la recherche de la morphine (1), de la codéine, de la strychnine, de la brucine, de la vératrine, de l'émétine, de la colchicine, de l'aconitine, de l'atropine, de l'hyoscyamine, et je suis parvenu à isoler sans la moindre difficulté ces différents alcaloïdes mêlés préalablement à des matières étrangères. »

On peut employer aussi le chloroforme. Les matières sont traitées par un acide étendu ; on filtre, on évapore la liqueur et on reprend le résidu par l'alcool. La solution alcoolique est évaporée, le résidu est traité par de l'eau ammoniacale, et le produit est agité avec du chloroforme qui dissout l'alcaloïde.

Dans ces années dernières MM. Graham et Hofmann ont employé pour rechercher de la strychnine dans des bières une méthode conseillée anciennement par M. Rabourdin. On agite 1 litre de liquide avec 25 ou 30 gr. de noir animal lavé, on filtre et on lave le noir avec de l'eau. On fait alors bouillir le noir avec de l'alcool à 90° pendant une demi-heure en ayant soin de faire retomber les vapeurs dans le ballon, puis on filtre et on évapore la liqueur. Le résidu est alors mêlé à un léger excès d'une solution faible de potasse ou de soude et agité avec de

(1) La morphine étant à peu près insoluble dans l'éther, M. Valser a proposé de substituer l'éther acétique à l'éther ordinaire pour la recherche particulière de cet alcaloïde.

[redacted]

l'éther, du chloroforme ou un autre dissolvant des alcaloïdes.

On peut enfin essayer d'employer la dialyse à la recherche des alcaloïdes dans les empoisonnements.

Nous terminerons en donnant un tableau, dû à M. Valser, qui permet de déceler rapidement les alcaloïdes à l'aide de quelques réactifs généraux. Mais nous ferons remarquer que les caractères des alcaloïdes ne sont pas d'une netteté absolue, et qu'il est toujours nécessaire de faire des expériences comparatives sur des animaux avec les mêmes alcaloïdes à l'état de pureté, à l'état où le commerce les fournit, et avec un extrait alcoolique obtenu au moyen des organes ou des liquides du corps. D'autre part, le médecin pourra tirer un très-grand parti de certains caractères physiologiques qui sont parfaitement constatés. Ainsi, l'atropine produit une dilatation très-marquée de la pupille (297), la digitaline diminue très-sensiblement les battements du cœur, les alcalis des strychnos déterminent la mort dans des accès tétaniques.

Alcalis volatils et odorants	colorés en violet par Au^2Cl^3, pas de réaction par $HCl + BaO^2$			conicine.
	» brun »	coloration groseille avec $HCl + BaO^2$		nicotine.
Alcalis fixes.	colorés en rouge par AzO^5HO	colorés en violet par SO^3 étendu et chaud		morphine.
		» bleu par Fe^2Cl^3		
		» bleu par SO^3 étendu et chaud		brucine.
		rien par Fe^2Cl^3		
	coloration rouge-brique à froid ou carmin à chaud :	se colorant en violet par SO^3HO à froid		narcotine. delphine.
		ne se colorant en violet qu'à chaud		[illegible]
	coloration vert foncé			[illegible]
	ne devenant ni rouges, ni verts, ni jaunes :	colorés en violet par SO^3 étendu à chaud		[illegible] [illegible] [illegible]
		non colorés par SO^3HO à chaud,	pas de coloration bleue ou verdâtre par [illegible] à chaud	[illegible] [illegible]

PIPÉRINE. [illegible]

279. On a retiré des poivres, piper nigrum, piper longum, piper [illegible], un corps cristallisé en prismes [illegible], nommé le piperin [illegible] est [illegible]. Lorsqu'on le [illegible] avec [illegible], il [illegible] une saveur et d'une odeur

poivrée, soluble dans l'eau et dans l'alcool, bouillant à 106°.

Ce corps est alcalin, il sature les acides. Il renferme un seul équivalent d'hydrogène, remplaçable par l'éthyle, le méthyle (274).

CONICINE, CICUTINE, OU CONINE.

$C^{16}H^{15}Az$.

280. Ce corps se retire de la grande ciguë, *conium maculatum*. On distille, dans une grande cornue en verre, les semences écrasées, avec une solution de potasse ou de soude, tant qu'il passe un liquide alcalin. On traite le produit distillé par un mélange de 2 p. d'alcool et de 1 p. d'éther, qui dissout le sulfate de conicine et laisse le sulfate d'ammoniaque insoluble. On sépare l'alcool éthéré par distillation, on ajoute de la potasse au résidu et on le distille. Il passe de l'eau et de la conicine; on déshydrate celle-ci avec de la potasse et on la rectifie dans le vide ou dans un courant de gaz hydrogène.

La conicine est un liquide incolore, huileux, répandant l'odeur de la ciguë. L'eau en dissout peu, et davantage à froid qu'à chaud. Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout vers 210°, et néanmoins elle répand des vapeurs à froid, car si on en approche une tige de verre imbibée d'acide chlorhydrique, il se produit des fumées blanches : ce qui montre que c'est une base forte. De plus elle est très-alcaline et elle donne des sels cristallisables.

Elle contient un équivalent d'hydrogène, remplaçable par le méthyle ou l'éthyle.

Cette base est très-toxique. Suivant Christison, 10 centigrammes suffiraient pour donner la mort. Elle est classée parmi les narcotiques; son action est caractérisée surtout par l'arrêt des phénomènes de la respiration et la paralysie des cavités gauches du cœur.

ALCALOIDES DES PAPAVÉRACÉES.

281. Les capsules du pavot (*papaver somniferum*) laissent suinter, lorsqu'on les incise, un suc laiteux qui se dessèche au bout d'un jour ou deux : ce suc épaissi constitue l'*opium*.

On distingue trois sortes principales d'opiums : l'opium de Smyrne, c'est l'opium officinal. Il se trouve en pains de 100 à 150 grammes, le plus souvent déformés et soudés les uns aux autres par suite de leur mollesse. Leur surface est parsemée de semences de rumex. Il est formé de larmes agglutinées, il est

encore assez mou, et il renferme 7 à 10 pour 100 d'eau. Sa surface est brune, mais l'intérieur a une couleur fauve. Sa saveur est amère et son odeur vireuse.

On en trouve qui renferme 14 à 15 pour 100 de morphine, mais on en rencontre qui n'en fournit que 5 à 6. Le bon opium doit en contenir au minimum 10 pour 100.

L'opium de Constantinople est plus sec, et par suite en masses moins déformées que le précédent. Il se présente en pains aplatis ou irréguliers, presque toujours entourés de feuilles de pavot. Il contient 5 à 10 pour 100 de morphine.

L'opium d'Égypte est encore plus sec; il est rarement entouré de feuilles. Son odeur est faible, il ne renferme que 2 à 7 pour 100 de morphine.

Dans ces temps derniers on a fait des essais de préparation de l'opium dans notre pays avec le pavot blanc, le pavot pourpre et le pavot œillette. Le rendement en morphine est considérable avec cette dernière espèce (20 pour 100 et au-delà), mais le haut prix de la main d'œuvre rend peu lucrative une pareille entreprise. On ne doit employer ces opiums que pour l'extraction des alcaloïdes, et non pour faire les préparations officinales.

L'opium contient six alcaloïdes nommés plus haut (273), un acide combiné à ces alcaloïdes, nommé l'*acide méconique*, une matière neutre cristallisée, appelée la *méconine*, qui, d'après M. Berthelot, serait un alcool polyatomique, divers composés gommeux, résineux, et des débris végétaux.

282. **Emplois médicaux.** — L'opium est la base d'un grand nombre de médicaments; voici les principaux :

l'extrait d'opium, qui fait dans de bonnes conditions renferme 20 pour 100 de morphine,
le sirop d'opium,
l'extrait alcoolique d'opium,
les pilules de cynoglosse,
le cérat opiacé,
le laudanum de Sydenham,
le laudanum de Rousseau,
le vin d'opium simple,
l'extrait acétique d'opium.

D'après Soubeiran, 5 centigrammes d'*extrait d'opium* fait avec un opium contenant 10 pour 100 de morphine correspondent à

0^{gr},01 de morphine,
0^{gr},30 de laudanum de Sydenham,

0^{gr},33 de laudanum de Rousseau,
1^{gr},00 de teinture acétique d'opium,
0^{gr},50 de pilules de cynoglosse,
30^{gr},00 de sirop d'opium.

MORPHINE.

$C^{34}\ H^{19}\ Az\ O^{6}$, 2 H O = 303.

283. On épuise 10 kilogr. d'opium par plusieurs macérations à l'eau, et on évapore les liqueurs à consistance extractive. On reprend la masse par l'eau, on filtre, on évapore à consistance sirupeuse, et on verse dans la liqueur tiède 1200 gr. de chlorure de calcium anhydre dissous dans deux fois leur poids d'eau. Il se forme un précipité complexe, renfermant des résines, des matières colorantes, du sulfate et du méconate de chaux, que l'on jette sur un filtre.

La liqueur filtrée est évaporée au bain-marie. Pendant la concentration on sépare par le filtre une nouvelle dose de méconate de chaux, et on évapore à consistance de sirop. On acidule la liqueur par une petite quantité d'acide chlorhydrique, et on abandonne la liqueur dans un endroit frais. Au bout de quelques jours elle est remplie de cristaux bruns de chlorhydrate double de morphine et de codéine souillés par un liquide noirâtre; on les égoutte, on les exprime, et on les fait redissoudre dans une quantité d'eau bouillante aussi petite que possible. Le chlorhydrate se sépare par le refroidissement en cristaux qu'on redissout de nouveau dans l'eau chaude contenant du noir animal lavé. Après une digestion vers 80° à 85° on filtre, et on concentre la liqueur, qui dépose le chlorhydrate double tout à fait blanc.

Ce sel est redissous dans l'eau bouillante et la liqueur chaude est traitée par l'ammoniaque : la codéine reste en dissolution, tandis que la morphine est précipitée. Ce dépôt est jeté sur un filtre, lavé à l'eau froide, desséché et dissous dans l'alcool bouillant : la morphine se sépare en cristaux par le refroidissement. Elle contient souvent un peu de narcotine dont on la débarrasse par un ou deux lavages à l'éther ou au chloroforme, qui la dissolvent et ne touchent pas à la morphine.

La morphine pure forme des prismes droits à base rhombe, incolores, solubles dans 500 p. d'eau bouillante, à peine soluble dans l'eau froide. Il faut 40 à 45 p. d'alcool à 90° froid pour

en dissoudre 1 p. ; elle est insoluble dans l'éther. La morphine en dissolution est très-amère.

La morphine est à peine soluble dans l'ammoniaque, tandis qu'elle est dissoute en grande quantité par les lessives alcalines et même par l'eau de chaux.

Sous l'influence de la chaleur elle fond dans l'eau de cristallisation ; celle-ci s'échappe, et l'alcaloïde se prend en cristaux.

La morphine est un agent réducteur énergique ; ainsi elle sépare l'or et l'argent de leurs sels. Elle réduit l'iode des solutions d'acide iodique. Si l'on met dans un tube une solution d'amidon, puis qu'on y ajoute une solution d'acide iodique et des traces de morphine, la coloration bleue de l'iodure d'amidon apparait.

Si l'on fait tomber de la morphine dans quelques gouttes d'une solution concentrée et peu acide d'un sel de peroxyde de fer, il se produit une belle coloration bleue qui passe au vert au bout d'un certain temps.

La morphine mouillée avec de l'acide azotique prend une coloration rouge orangée qui devient rapidement jaune (296).

Ces quatre réactions sont caractéristiques pour la morphine.

Lorsqu'on mélange de l'iode et de la morphine à parties égales, et qu'on fait bouillir ce mélange avec de l'eau, il se forme une liqueur brune qui laisse déposer une poudre rougeâtre nommée l'*iodomorphine*.

La morphine réagit sur les alcalis fondus, et parmi les produits obtenus on trouve de la méthylamine.

Elle est attaquée par l'iodure d'éthyle à 100°. Un seul équivalent d'éthyle pénétrant dans la molécule, on doit ranger la morphine parmi les bases tertiaires.

La morphine en dissolution verdit le sirop de violettes. Elle forme des sels cristallisables qui sont précipités par les alcalis ; le précipité floconneux d'abord, puis cristallin, est de la morphine.

Chlorhydrate de morphine, $C^{34}\,H^{19}\,Az\,O^6\,H\,Cl + 6\,HO$. — Pour le préparer on délaye dans un peu d'eau chaude 100 p. de morphine réduite en poudre, puis on y ajoute de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau en quantité suffisante pour dissoudre l'alcaloïde. On évapore ensuite la solution au bain-marie jusqu'à cristallisation.

Ce sel se présente en aiguilles soyeuses, solubles dans 20 p. d'eau froide, très-solubles dans l'alcool. C'est le sel de morphine le plus usité, il contient 76 pour 100 de morphine.

Le sulfate de morphine, $C^{34}\,H^{19}\,Az\,O^6$, $HO\,SO^3$, se prépare comme le sel précédent. Il en a l'aspect et les propriétés.

On a renoncé presque généralement à l'emploi de l'acétate de morphine, parce que la simple évaporation de sa dissolution le décompose. Il faut, lorsqu'on veut le dissoudre, ajouter de l'acide acétique.

La morphine et ses sels sont employés, à très-petites doses, comme calmants; ce sont à dose plus forte des poisons énergiques.

CODÉINE,

$C^{36}\,H^{21}\,Az\,O^6\,2\,HO = 317.$

284. Cette base existe en dissolution dans l'ammoniaque lorsque, dans la préparation de la morphine, on a versé cet alcali dans le chlorhydrate. On évapore cette solution, qui dépose quelquefois une petite quantité de morphine, puis, quand l'excès d'ammoniaque a été chassé, on précipite la codéine par la potasse. La codéine se précipite d'abord sous forme d'une masse visqueuse, qui devient peu après pulvérulente. On la lave, on la dissout par l'acide chlorhydrique, on fait bouillir la liqueur avec du noir lavé, et on précipite la codéine par la potasse. On lave de nouveau cette base avec un peu d'eau, puis on la dissout dans l'éther bouillant, enfin on ajoute un peu d'eau à ce liquide : la codéine cristallise par l'évaporation spontanée du liquide.

La codéine se sépare en cristaux volumineux du système rhombique, ces cristaux contiennent deux équivalents d'eau. Ils sont très-solubles dans l'alcool et dans l'éther; ils se dissolvent dans 80 p. d'eau froide et dans 20 p. d'eau bouillante.

La codéine se sépare de ses solutions dans l'éther anhydre en octaèdres du système rhombique.

La codéine est très-soluble dans l'ammoniaque, et à peu près insoluble dans la potasse. Elle donne avec le chlore, le brôme, et l'acide nitrique des produits de substitution. Elle fournit avec l'iode des cristaux rouge-rubis, dont la formule est $2\,(C^{36}\,H^{21}\,Az\,O^6\,I^6)$.

C'est une base énergique qui bleuit le tournesol et qui forme des sels bien cristallisés aussi. Le chlorhydrate a pour formule $C^{36}\,H^{21}\,AzO^6\,HCl + 4HO$.

La codéine est employée comme calmant.

Elle se distingue facilement de la morphine, car :

1° La codéine est soluble dans l'éther et dans l'ammoniaque,

2° Elle est insoluble dans les solutions de potasse,
3° Elle ne réduit pas l'acide iodique et les persels de fer,
4° Elle ne se colore pas avec l'acide nitrique.

NARCOTINE,

$C^{44}H^{23}AzO^{14} = 813.$

285. La narcotine est cristallisée en prismes du système rhombique. Elle est à peu près insoluble dans l'eau froide, un peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther. Elle fond à 170° et se décompose au-dessus de 200°. L'acide nitrique étendu la transforme en divers produits d'oxydation, dont les plus importants sont la méconine, la cotarnine, et l'acide opianique.

La narcotine s'unit aux acides, mais les solutions se détruisent par l'évaporation.

La narcotine se distingue de la morphine en ce qu'elle ne réduit pas l'acide iodique et les persels de fer; de la codéine en ce qu'elle donne avec l'acide nitrique une coloration rouge de sang. En outre ce corps n'est soluble ni dans la potasse ni dans l'ammoniaque.

Il n'est pas toxique.

THÉBAINE,

$C^{38}H^{21}AzO^{6}.$

286. Cet alcaloïde, nommé quelquefois *paramorphine*, est la plus toxique des bases de l'opium.

Il est cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide azotique fumant l'attaque à froid et donne un liquide jaune, qui brunit au contact des alcalis et qui dégage une vapeur alcaline. L'acide sulfurique monohydraté lui donne une teinte rouge.

PAPAVÉRINE,

$C^{40}H^{21}AzO^{8}.$

287. Ce corps est cristallisable, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants. Il forme des sels cristallisés.

Il se colore en bleu foncé sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

NARCÉINE,

$C^{46}H^{29}AzO^{18}$.

288. Cet alcaloïde cristallise en aiguilles soyeuses insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Il forme des sels cristallisés.

La narcéine fond à 95° et commence à se décomposer vers 110°. Elle est attaquée à froid par l'acide sulfurique monohydraté : il se produit une liqueur rouge qui verdit rapidement, surtout si on chauffe légèrement. Le meilleur moyen de distinguer la narcéine consiste à faire agir sur cette matière pulvérisée une solution d'iode. D'après M. Roussin l'expérience réussit bien avec 1 p. d'iode et 2 p. d'iodure de potassium dissous dans 10 p. d'eau. Il se produit une coloration bleue, qui disparaît au contact des alcalis et par la chaleur.

289. **Essai de l'opium.** — Pour essayer l'opium on se contente en général de doser la morphine. La méthode suivante, due à M. Guillermond, est une des plus simples.

On délaye 15 grammes de l'opium dans 4 fois leur poids d'alcool à 70°, et on jette le produit sur une toile ; le marc est exprimé et traité par 50^{gr} d'alcool au même titre. On verse ces teintures dans un flacon, bouché à l'émeri, contenant 4 grammes d'ammoniaque, et on laisse en macération pendant deux jours.

La codéine se dissout, la morphine entraînant de la narcotine se précipite. On jette le mélange sur un linge fin, on le sèche à une température peu élevée, et on le traite par de l'éther pur pour dissoudre la narcotine. L'évaporation de la solution éthérée fournit la narcotine, tandis que les cristaux non dissous par l'éther, lavés avec ce dissolvant, puis séchés à une température peu élevée donnent le poids de la morphine. La solution alcoolique ammoniacale, abandonnée à l'air, fournit encore une petite quantité de morphine et de narcotine, dont on ajoute le poids aux précédents. La codéine pourrait être dosée dans la liqueur.

Les médecins croient en général que la morphine est le principe le plus actif de l'opium, et c'est pour cette raison qu'on évalue un opium à sa richesse en morphine. C'est là une erreur, et le travail de M. Cl. Bernard que nous allons résumer montre que, à l'exception de la narcotine, la morphine est l'agent le moins toxique de l'opium, et qu'il y aurait un grand intérêt à abandonner l'emploi de l'opium et de tous les autres médicaments

complexes et par suite variables, et de leur substituer des espèces chimiques simples dont l'action sur l'organisme peut être établie par des expériences physiologiques.

Résumons auparavant dans un tableau les réactions principales de ces alcaloïdes.

	EAU.	ALCOOL.	ÉTHER.	AMMONIAQUE.	POTASSE.	ACIDE NITRIQUE.	ACIDE SULFURIQUE.	ACIDE IODIQUE.
Morphine.	Très-peu soluble.	Assez soluble.	A peu près insoluble.	Presque insoluble.	Soluble.	Coloration rouge orangée.	Coloré en violet à chaud par l'ac. étendu.	Réduction.
Codéine.	Soluble.	Très-soluble.	Très-soluble.	Soluble.	A peu près insoluble.	»	»	Ne réduit pas
Narcotine.	Insoluble.	Soluble.	Soluble.	Insoluble.	Insoluble.	Coloration rouge-sang.	Coloration jaune	Ne réduit pas
Thébaïne.	Insoluble.	Soluble.	Soluble.	»	»	Coloration jaune.	Coloration rouge.	
Papavérine.	Insoluble.	Soluble.	Soluble.	»	»		Coloration bleu foncé.	
Narcéine.	Un peu soluble.	Soluble.	Insoluble.	»	»		Coloration rouge qui devient verte.	

Papavérine.	Insoluble.	Soluble.	Soluble.	»	»		Coloration bleu foncé.
Narcéine.	Un peu soluble.	Soluble.	Insoluble.	»	»		Coloration ...

Action de l'opium sur l'économie. Poisons nar —L'opium à dose faible est un agent calmant très-jus lèbre et très-usité. Son emploi continué produit un ét particulier, un sommeil agité, des hallucinations, un des sens.

Le corps des mangeurs d'opium est maigre, comm leurs yeux sont vitreux, leur corps se recourbe, l diminue, et ils ne se soutiennent qu'en forçant la dos qui les consume.

A dose plus forte il est toxique, et se comporte d différente des poisons étudiés plus haut. Il peut êtr comme le type des poisons dits *narcotiques*. Il n'e quemment employé dans un but criminel, en France mais l'administration imprudente des alcaloïdes qu'o et surtout du laudanum et des autres solutions de ce duit souvent des désordres graves dans l'économie un grand nombre de morts.

M. Cl. Bernard a fait une étude approfondie de l divers principes de l'opium sur l'organisme.

La morphine, la narcéine et la codéine produiser sommeil; 5 centigr. de chlorhydrate de morphine en injectés dans le tissu cellulaire sous-cutané sont cap dormir un chien de petite taille. Le sommeil est calm l'animal est tout à fait inerte, mais la sensibilité sub l'on pince l'animal il crie. Si alors on le soumet à chloroforme, la sensibilité disparaît.

Un animal de même taille est endormi par 5 centig hydrate de codéine, mais le sommeil n'est jamais fond, et la sensibilité est plus grande. Au réveil, l'anin aussitôt son humeur ordinaire, et il n'éprouve pas l des membres postérieurs occasionnée par la morphi

La narcéine est le produit de l'opium le plus som tat de l'animal pendant le sommeil et au réveil est in entre l'état causé par la morphine et celui qu'an déine. Ces effets se retrouvent analogues chez des an pèce différente, et chez l'homme (M. Béhier et M. I

La narcotine, la thébaïne et la papavérine n'ont p soporifique.

Il n'y a pas de relation entre la vertu soporifique toxique : la thébaïne est le principe le plus énergi pium, la codéine vient après, et la morphine est n que la codéine, contrairement à l'opinion des méde

1 centigr. de chlorhydrate de thébaïne injecté dans les veines d'un chien en amène la mort, un animal de même taille résiste à 2 gr. de chlorhydrate de morphine : cette dose de chlorhydrate de codéine serait toxique. On s'explique alors comment l'extrait gommeux d'opium est relativement plus actif que la morphine.

L'action convulsive des principes de l'opium est fort différente. La thébaïne est au premier rang, elle produit rapidement et énergiquement la rigidité cadavérique, tandis que la narcéine n'est nullement excitante.

Les principes de l'opium agissent donc très-différemment suivant qu'on envisage leur action soporifique, toxique, ou convulsivante; et voici, d'après M. Cl. Bernard, le résumé de ces actions :

Énergie soporifique.	*Toxique.*	*Convulsive.*
Narcéine.	Thébaïne.	Thébaïne.
Morphine.	Codéine.	Papavérine.
Codéine.	Papavérine.	Narcotine.
pas d'action.	Narcéine.	Codéine.
	Morphine.	Morphine.
	Narcotine.	Narcéine.

On comprend que ces expériences sont fort délicates, parce qu'il y a souvent peu de différence dans l'action, que la force d'animaux de même taille est variable, qu'une espèce offre des résistances plus grandes que telle autre, que les animaux s'habituent au poison. M. Bernard, pour se mettre autant que possible à l'abri de ces causes d'erreur, opérait sur de jeunes moineaux sortant de leur nid, et il injectait les solutions avec un tube fin adapté à la petite seringue à vis de Pravaz.

M. Bernard termine par des considérations de la plus haute importance pour les médecins, et que je reproduis littéralement :

« La thérapeutique offre assez de difficultés par elle-même sans qu'on vienne encore les augmenter en continuant d'employer des médicaments complexes, comme l'opium, qui n'agissent que par une résultante souvent variable. Il faut analyser les actions complexes et les réduire à des actions plus simples et exactement déterminées, sauf à les employer seules ou à les associer ensuite si cela est nécessaire. Ainsi, avec l'opium on n'obtiendra jamais l'effet de la narcéine, qui procure le sommeil sans excitabilité ; mais on pourra, au contraire, trouver des effets très-variables, qui dépendront d'une susceptibilité individuelle plus grande pour tel ou tel des principes actifs qui le

composent. Les expériences sur les animaux permettent seules de faire convenablement des expériences physiologiques qui éclaireront et expliqueront les effets médicamenteux qu'on observe chez l'homme. Nous voyons en effet que tout ce que nous constatons chez l'homme se retrouve chez les animaux, *et vice versa*, seulement avec des particularités que la diversité des organismes explique; mais au fond la nature des actions physiologiques est la même. Il ne saurait en être autrement, car sans cela il n'y aurait jamais de science physiologique ni de science médicale.

« Enfin je terminerai par une remarque qui ressort naturellement de notre sujet. On voit par l'exemple de l'opium que le même végétal forme des principes dont l'action sur l'économie est fort différente et en quelque sorte opposée. On peut donc retirer plusieurs médicaments très-distincts de la même plante, et pour l'opium en particulier, je pense que chacun de ses principes est destiné à devenir un médicament particulier, d'autant plus qu'il est de ces principes qui possèdent une influence très-marquée sur l'organisme sans être toxiques, en raison de l'énergie de cette action. C'est ainsi que le chlorhydrate de narcotine possède une propriété convulsivante très-grande, quoiqu'il soit le moins toxique des principes de l'opium que nous avons examinés. »

290. **Empoisonnements par les préparations opiacées.** — Les empoisonnements par les préparations opiacées et par les principes divers de l'opium se reconnaissent par la méthode générale de recherche des alcaloïdes (278). Lorsque la base ou les bases sont isolées, on les décèle par les réactifs que nous avons fait connaître à l'étude de chacune d'elles.

C'est le laudanum qui a causé le plus grand nombre d'empoisonnements. Son activité est très-grande. Il possède une odeur vireuse forte, et une coloration jaune très-accentuée, qui l'ont souvent fait reconnaître sur le corps, sur des habits ou sur du linge; on retrouve même l'estomac et l'intestin colorés et possédant l'odeur du laudanum si le cadavre est soumis à l'autopsie avant que la putréfaction ne se soit déclarée.

C'est un produit complexe; on reconnaîtra sa présence à celle des alcaloïdes retirés des organes ou des liquides soumis à l'expertise.

La morphine reste longtemps inaltérée, même au milieu de matières animales en putréfaction.

Si l'empoisonnement a été commis par l'opium, par le laudanum, ou par une préparation qui renferme tous les éléments

de l'opium, on trouvera, outre les alcaloïdes, l'acide méconique reconnaissable à la réaction suivante : sa solution, fût elle même diluée, se colore en rouge de sang au contact d'un sel de fer au maximum.

On a constaté des cas très-rapides d'intoxication par l'opium. La mort arrive au bout d'une heure ou deux après un sommeil comateux invincible.

La forme d'empoisonnement la plus ordinaire est la suivante. Une demi-heure environ après l'ingestion, des vertiges et une vive excitation se déclarent. La peau est sèche, le pouls très-fort, et une chaleur très-vive, accompagnée d'une démangeaison générale, se manifeste. La sécrétion urinaire diminue.

A cet état d'excitation succède un état inverse : assoupissement, prostration, perte de la sensibilité; la face devient blême, les yeux se ferment, la peau est moite et froide, la pupille est contractée. La respiration s'embarrasse peu à peu, et l'état comateux est suivi de la mort au bout de quelques heures. D'autres fois, plus rarement, la prostration diminue à la longue; une nouvelle période d'excitation se déclare, et la mort n'arrive qu'après plusieurs jours. Enfin, il est des cas où le malade revient à la vie après plusieurs jours de prostration, de faiblesse qui ne disparaissent qu'avec difficulté.

L'autopsie des personnes empoisonnées par les narcotiques indique toujours qu'il y a eu congestion au cerveau et au poumon; on n'observe pas de paralysie comme dans la congestion cérébrale.

DES QUINQUINAS.

291. Le quinquina a été importé en Europe au commencement du dix-septième siècle, à la suite de la guérison d'une fièvre opérée par la poudre de l'écorce du quinquina sur la comtesse del Cinchon, femme du vice-roi du Pérou : de là le nom de *poudre de la comtesse* sous lequel on connut cette matière dans l'origine. La première description d'un quinquina a été donnée par La Condamine, en 1738; c'est *le cinchona Condaminea*. Les quinquinas sont des écorces de végétaux appartenant aux rubiacées; ils forment le genre *cinchona*.

Ces arbres sont originaires des Cordillères; ils croissent sur un territoire très-restreint comme largeur, mais ayant 750 à 800 lieues de longueur, depuis Potosi jusqu'à Caracas.

Le nouveau Codex résume ainsi la description des quinquinas :

Les quinquinas sont des écorces tirées d'arbres appartenant au genre *cinchona*, de la famille des rubiacées. Ils peuvent tellement varier suivant les conditions d'altitude, de nature du sol, d'âge et d'exposition, qu'on a souvent donné des noms différents à des écorces provenant d'arbres de même espèce, ou bien encore à celles qui sont tirées des branches et du tronc d'un même arbre. Il en résulte qu'il est souvent difficile de préciser l'origine d'un quinquina apporté par le commerce.

Pour l'usage de la médecine, on admet depuis longtemps trois sortes de quinquinas, désignés sous les noms de *quinquina gris*, *quinquina jaune* et *quinquina rouge*; mais ces simples appellations ont l'inconvénient que chacune d'elles a été appliquée à des écorces de nature et d'efficacité bien différentes. Ainsi, on a confondu sous le nom de *quinquina* gris les jeunes écorces de sept ou huit *cinchona*, parce qu'elles sont toutes, à cet âge, plus ou moins grises à l'extérieur. On a donné le nom de *quinquina* jaune aux écorces grosses et moyennes des *cinchona calisaya*, *micrantha*, *Condaminea* et *cordifolia*; enfin, le nom de *quinquina rouge* a été appliqué aux écorces des *cinchona succirubra*, *nitida*, *scrobiculata* et *magnifolia* ou *oblongifolia*, dont la dernière est si complétement dépourvue d'alcaloïdes, qu'on l'a rangée avec raison au nombre des *faux quinquinas*. Il est donc indispensable de mieux préciser les écorces qui peuvent être utilement employées en médecine.

1° *Quinquina gris Huanuco, Grey Bark* des Anglais, *cinchona micrantha R. P.*

Observation. Généralement ce quinquina a la forme de tubes régulièrement cylindriques, de 5 à 20 millimètres de diamètre. Les petits tubes sont recouverts d'un périderme finement fendillé, d'un gris un peu bleuâtre et bien adhérent au liber, qui est compacte, rougeâtre et comme formé de couches agglutinées. Les grosses écorces sont extérieurement d'un gris blanchâtre, ont les fissures plus prononcées, et présentent en outre, de distance en distance, des fentes transversales plus marquées. Le liber est généralement épais, d'apparence ligneuse et d'un jaune fauve un peu orangé, qui se ternit avec le temps. Le quinquina Huanuco contient de 0,012 à 0,036 de cinchonine (en moyenne 0,027). C'est l'espèce de quinquina gris qu'il faut préférer pour l'usage de la médecine.

2° *Quinquina calisaya, quinquina jaune Royal, cinchona calisaya. Weddell.*

Observation. Ce quinquina constitue deux sortes commerciales

distinctes : 1° il est pourvu de son épiderme et roulé sur lui-même en forme de tuyaux ; il provient des branches ou des rameaux de l'arbre ; 2° il est *mondé* ou *privé de son périderme*, et provient surtout du tronc et des gros rameaux ; il a la forme d'écorces plates plus ou moins épaisses.

La première sorte est devenue rare, et cependant sa richesse en alcaloïde en fait un des meilleurs fébrifuges que l'on puisse employer. Elle se distingue du quinquina Huanuco par son périderme qui est plus profondément crevassé et facile à séparer du liber, sur lequel il laisse de légers sillons répondant à ses propres fentes transversales. Le liber est aussi plus fibreux, plus amer et moins astringent.

Le calisaya mondé est uniformément fibreux et composé de fibres courtes très-aiguës, qui s'introduisent facilement sous la peau ; il faut le prendre épais de 3 à 5 millimètres, compacte, pesant, d'une couleur fauve uniforme et d'une forte amertume. 1000 parties de ce quinquina choisi fournissent 35 à 40 parties de sulfate de quinine ; il faut rejeter les écorces très-minces, légères et grossièrement fibreuses, qui contiennent beaucoup moins d'alcaloïde.

3° *Quinquina rouge.*

Observation. Au Pérou, le nom de *quinquina rouge* (*china colorada*) a été donné à un grand nombre d'écorces, dont deux seulement constituent le vrai *quinquina rouge officinal*. Ces deux sortes ont été nommées plus spécialement encore *quinquina rouge non verruqueux* et *quinquina rouge verruqueux*.

Le *quinquina rouge non verruqueux* présente tous les caractères extérieurs du quinquina Huanuco ; quand il est peu foncé en couleur, on le nomme *quinquina rouge pâle*, mais il peut aussi devenir intérieurement du rouge le plus foncé. On le trouve en écorces roulées de 1 à 2 centimètres de diamètre, ou en morceaux cintrés, en partie privés de leur périderme. L'origine botanique en est incertaine ; les uns le considèrent comme une variété rouge du *cinchona micrantha*, les autres l'attribuent au *cinchona nitida R. P.*

Le *quinquina rouge verruqueux* se trouve de même en écorces roulées et cintrées, ou en éclats de grandes dimensions, en partie privés de leur périderme. Celui-ci est remarquable par son épaisseur et par la matière rouge pulvérulente dont il est principalement formé. Ce quinquina est fourni par le *cinchona succirubra* de Pavon, qui croît sur les pentes occidentales du Chimborazo. Son caractère distinctif consiste dans les verrues dures

et ligneuses placées à la surface du liber et qui paraissent quelquefois à l'extérieur du périderme.

Les deux quinquinas rouges, verruqueux ou non verruqueux, outre leur principe astringent, contiennent une certaine quantité de cinchonine (de 0,010 à 0,020) et fournissent, pour 1,000 grammes, de 25 à 10 grammes de sulfate de quinine (en quantités inverses de la cinchonine, de telle sorte qu'ils contiennent en somme de 0,030 à 0,035 d'alcaloïde).

Plusieurs autres quinquinas pourraient être très-utilement appliqués à la médecine; tel est surtout le *quinquina pitaya*, produit par une variété de *cinchona condaminea*, et qui contient en somme de 0,030 à 0,035 de quinine et cinchonine; tel est encore le *quinquina orangé* de Mutis, produit par son *cinchona lancifolia*, écorce légère et filandreuse qui contient cependant de 0,010 à 0,020 d'alcaloïde et principalement de quinine.

Enfin, on ne peut se dispenser de faire mention du *quinquina uritusinga* de M. Howard; *quinquina de Loxa jaune fibreux*, Guib., *crown-bark* des Anglais. Cette écorce, qui fait partie de ce qu'on appelle le *quinquina gris de Loxa*, est spécialement produite par l'arbre même qui a été décrit et figuré par La Condamine (*cinchona academica*, Guib., *cinchona uritusinga* de Pavon et de M. Howard); mais la grande difficulté que l'on éprouve pour distinguer extérieurement le *quinquina uritusinga* des sortes qui s'y trouvent mêlées, et spécialement du *pseudo-Loxa* de Bergen, s'oppose à ce qu'on en recommande l'usage.

En résumé, le Codex admet seulement trois quinquinas officinaux obligatoires pour les pharmaciens, savoir :

Le *quinquina gris Huanuco*;
Le *quinquina calisaya*;
Le *quinquina rouge*, *verruqueux ou non verruqueux*.

QUININE.

$C^{40}H^{24}Az^2O^4 = 324.$

292. Cet alcaloïde a été découvert en 1820 par Pelletier et Caventou. Voici comment on opérait jusqu'à ces temps derniers pour préparer la quinine. On prend du quinquina calisaya, soit 1 kilogr.; on le réduit en poudre grossière, et on le fait bouillir avec 20 gr. d'acide chlorhydrique et 4 litres d'eau. On décante la liqueur et on soumet le résidu à deux décoctions identiques.

On ajoute à ces liquides 100 gr. de chaux vive amenée à l'état de bouillie; claire on décante le liquide clair, et on verse le

dépôt dans un sac de forte toile. On lave le dépôt avec un peu d'eau froide, on le comprime et on le dessèche vers 35° à 40°.

La matière sèche est pulvérisée et épuisée par de l'alcool à 90° bouillant; on s'arrête lorsque la liqueur n'est plus amère. On distille les liqueurs alcooliques presque à siccité dans le bain-marie d'un alambic. On verse sur le résidu 1 kilogr. d'eau distillée, on porte à l'ébullition, et on ajoute au mélange de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la liqueur soit à peine acide. Lorsque la solution est faite, on y fait tomber 20 gr. de noir animal lavé, on la filtre bouillante, et on la laisse refroidir. Le sulfate de quinine neutre formé,

$$C^{10}H^{24}Az^2O^4HO,SO^3.$$

étant très-peu soluble, se dépose par le refroidissement. Après vingt-quatre heures, on recueille le sulfate, on le comprime et on le redissout dans une quantité d'eau bouillante aussi faible que possible contenant quelques gouttes d'acide sulfurique. La liqueur abandonnée au refroidissement laisse déposer des cristaux qu'on dessèche vers 35°. Les eaux mères sont traitées par de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, qui précipite une certaine quantité d'alcaloïde. On lave le dépôt avec un peu d'eau, on le redissout dans de l'acide sulfurique étendu, on fait bouillir la solution avec du noir animal lavé, et on laisse refroidir. Une nouvelle dose du sulfate de quinine cristallise. Les eaux mères contiennent du sulfate de cinchonine. On dissout ce sulfate dans trente fois son poids d'eau bouillante, on laisse refroidir, et on verse dans la solution un léger excès d'ammoniaque. La quinine précipitée est recueillie sur un filtre et lavée avec de l'eau tiède tant que la liqueur qui coule donne avec les sels de baryte un précipité blanc, insoluble dans les acides, puis elle est desséchée vers 30° à 40°.

Aujourd'hui ce procédé est remplacé par le suivant, qui est beaucoup plus économique.

On broie avec soin le quinquina, on le mêle avec 30 pour 100 de son poids de chaux préalablement éteinte, on humecte la masse et on la mélange sous des meules avec le plus grand soin en remplaçant l'eau s'il en est besoin. Le produit obtenu est alors lessivé trois ou quatre fois avec du pétrole ou avec de l'alcool amylique, qui dissolvent les alcaloïdes. Les liqueurs réunies sont agitées avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et le reste du traitement s'opère comme il est dit plus haut. L'alcool amylique et le pétrole, n'étant pas solubles dans l'eau, se sé-

gurent naturellement de l'eau acide; on les enlève et on les fait servir de nouveau.

L'essai d'un quinquina se fait parfaitement par cette méthode; seulement, au lieu d'employer ces dissolvants, on les remplace par de l'éther alcoolisé.

La quinine est blanche, amorphe, très-friable. On peut l'obtenir cristallisée en versant un excès d'ammoniaque dans une solution étendue de sulfate de quinine, et en abandonnant la liqueur au repos; la quinine ainsi préparée renferme six équivalents d'eau.

Cette quinine cristallisée fond à 120°, et perd cette eau; le liquide fondu abandonné au refroidissement se solidifie sous forme d'une résine.

Elle exige pour se dissoudre 250 p. d'eau bouillante et 1000 p. d'eau froide. Elle se dissout dans 2 p. d'alcool absolu bouillant dans 6 p. de chloroforme, et 60 p. d'éther. Ses solutions sont très-amères.

Chauffée sur une lame de platine la quinine se boursoufle, et brûle en laissant un dépôt de charbon.

La quinine chauffée avec de la potasse produit de l'hydrogène et de la quinoléine. Elle fournit une combinaison brune lorsqu'on la triture avec de l'iode.

Elle est attaquée par les iodures d'alcools; ainsi elle fournit avec l'iodure d'éthyle le composé

$$C^{40}H^{24}Az^2O^4(C^2H^3)I.$$

Pour la reconnaître on se sert des réactions suivantes. On la triture par de l'acide sulfurique très-dilué, on ajoute à la liqueur de l'eau de chlore, puis on y mélange un excès d'ammoniaque : le produit se colore en vert. En remplaçant l'ammoniaque par du prussiate jaune de potasse en poudre on obtient une coloration rose, puis rouge foncé.

La quinine possède une réaction basique; elle forme avec les acides des sels cristallisables, desquels les alcalis précipitent la quinine. C'est une base diacide, c'est-à-dire une base qui sature deux équivalents d'acide monobasique.

293. **Sulfates de quinine.** On en connaît deux, celui qui nous a servi à préparer la quinine, et dont nous avons fait connaître en détail la préparation, est le sulfate neutre; on le désigne généralement par le nom de sulfate basique. La formule est

$$C^{40}H^{24}Az^2O^4HO,SO^3 + 7HO = 436.$$

Ce sel contient 74,3 pour 100 de quinine.

Il se présente en aiguilles soyeuses très-légères, du système klinorhombique, qui s'effleurissent dans l'air sec en perdant de l'eau.

Il se dissout dans 30 p. d'eau bouillante et dans 740 p. d'eau froide, dans 60 p. d'alcool absolu froid. Il est à peu près insoluble dans l'éther. Ses solutions sont très-amères. Il devient phosphorescent par la chaleur, puis il fond. Chauffé à l'air, il brûle en laissant un résidu charbonneux, que l'air finit par brûler entièrement.

Lorsqu'on l'additionne d'eau acidulée par l'acide sulfurique, il se dissout rapidement en donnant un autre sulfate, qu'on appelle souvent encore le sulfate acide et qui a pour formule,

$$C^{10}H^{21}Az^2O^1\,2HO,S^2O^6 + 14\,HO.$$

C'est en raison de la faible solubilité du sel précédent et de la grande solubilité de celui-ci que nous avons insisté sur la nécessité de ne pas employer d'acide sulfurique en excès dans la préparation de la quinine.

Ce sel se dissout en effet dans 11 p. d'eau à 12°, et dans 9 p. d'eau à 18°. Il est en petites aiguilles fusibles vers 100°. Le sulfate de quinine chauffé à 130° pendant quelques heures avec de l'eau acidulée se transforme en sulfate d'une base isomère dextrogyre, fébrifuge, appelée la *quinicine*.

Le sulfate de quinine médicinal contient toujours du sulfate de cinchonine, et on ne le considère pas comme fraudé lorsqu'il en renferme moins de 3,5 pour 100, parce que ce sel provient de la préparation elle-même. La cinchonine n'ayant pas d'emploi, on en ajoute souvent au sulfate de quinine. Pour reconnaître cette fraude on pèse 0gr,5 du sel, on y ajoute 5 gr. d'éther, on agite et on verse dans le mélange 1gr,5 de solution concentrée d'ammoniaque.

S'il n'y a pas de cinchonine, on obtient deux liquides superposés, limpides. S'il y a de la cinchonine, elle se sépare au-dessus de la solution d'ammoniaque : le bon sulfate de quinine du commerce ne doit en donner qu'une couche très-mince. On peut d'ailleurs évaluer la quinine directement en décantant la solution éthérée et en pesant le résidu après évaporation. On vérifiera ce résultat en remplaçant l'éther dans un autre essai par du chloroforme, qui dissout les deux bases; l'évaporation de ce liquide fournit le poids de la quinine et de la cinchonine réunies.

Quelquefois le sulfate de quinine renferme du sulfate de

quinidine; cette base est précipitée, avec la cinchonine, par l'éther. On démontrerait sa présence en dissolvant 1 gr. de sulfate dans 30 gr. d'eau bouillante et en y versant de l'oxalate d'ammoniaque. L'oxalate de quinidine, qui est le seul oxalate soluble de ces bases, restera en dissolution, et alors en filtrant la liqueur on obtiendra une solution amère, de laquelle la quinidine pourra être précipitée par l'ammoniaque.

Pour reconnaître le sulfate de quinine fraudé par du sulfate de chaux ou par une substance minérale on chauffera la matière sur une lame de platine; on aura un résidu blanc.

Le sulfate de quinine doit se dissoudre dans l'alcool à 88°. S'il se dissout dans l'eau, mais ne se dissout pas dans 60 p. d'alcool à 56°, il pourra renfermer de la gomme.

S'il est falsifié par de la fécule, de l'amidon, des corps gras, il n'est pas entièrement soluble dans l'eau.

Quand il contient du sucre, il brûle en dégageant l'odeur de caramel, et il noircit au contact de l'acide sulfurique.

Le sulfate de quinine additionné de salicine est coloré en rouge par l'acide sulfurique.

Le sulfate de quinine est employé surtout dans les fièvres intermittentes, à la dose de 25 à 50 centigrammes. Si la fièvre est rebelle, la dose peut dépasser 1 à 2 grammes. On l'administre aussi dans les fièvres typhoïdes au début, dans la goutte et le rhumatisme articulaire.

On l'emploie soit en solution dans l'eau acidulée, soit à l'état de pilules, de tablettes, etc.

CINCHONINE.

$C^{40}\,H^{24}\,Az^2\,O^2$.

294. La cinchonine ne diffère de la quinine qu'en ce qu'elle renferme 2 équiv. d'oxygène de moins; on n'est pas parvenu à la transformer en quinine.

On peut la préparer comme la quinine, mais il faut faire usage du *quinquina gris Huamuco*. La cinchonine se sépare en cristaux par l'évaporation de l'alcool avec lequel on lave le précipité calcaire, et même lorsqu'on prépare la quinine on aperçoit souvent des cristaux de cinchonine dans le résidu de la distillation de l'alcool. On recueille les cristaux de cinchonine, on les égoutte, et on évapore la liqueur qui en fournit encore. Cette deuxième eau mère est alors sursaturée par l'acide sulfurique et évaporée légèrement.

Les premiers cristaux sont du sulfate de quinine, qui est moins soluble que le sulfate de cinchonine. Lorsqu'on n'a plus qu'une eau mère très-concentrée, on y précipite la cinchonine par l'ammoniaque, et pour la débarrasser de quinine, on la lave avec de l'éther. La quinine se dissout, et la cinchonine reste insoluble.

La cinchonine a été découverte par Pelletier et Caventou. Elle forme des prismes brillants, incolores, insolubles dans l'eau froide, l'éther, solubles dans 2500 p. d'eau bouillante; il faut 30 p. d'alcool à 90°· bouillant et 40 p. de chloroforme pour la dissoudre. Ses solutions sont très-amères et *dextrogyres*.

La cinchonine fond vers 165° ; elle est susceptible de distiller en grande partie lorsqu'on la chauffe plus fortement, et la sublimation est complète dans un courant d'azote ou d'hydrogène.

Elle fournit avec le chlore et le brome de la cinchonine bichlorée et bibromée. Avec l'iode on obtient un corps jaune cristallisé, $C^{10}\ H^{24}\ Az^2\ O^2\ I$.

Chauffée avec de la potasse fondue, elle produit de la quinoléine.

La cinchonine a une réaction alcaline, et elle s'unit aux acides en donnant des sels cristallisables correspondant aux sels de quinine. Ces sels sont généralement plus solubles que ceux de quinine.

Le sulfate de cinchonine chauffé vers 130° fournit le sulfate d'un alcaloïde isomérique, la *cinchonicine*.

La cinchonine est employée comme fébrifuge en Hollande et dans quelques autres pays; mais son action fébrifuge est beaucoup moindre que celle de la quinine.

La quinidine est une base étudiée par M. Pasteur, qu'on extrait des dernières eaux mères du sulfate de quinine lorsqu'on les précipite par le carbonate de soude. Elle est souvent mélangée à un autre alcali, la cinchonidine, et c'est ce mélange renfermant surtout de la quinidine qu'on appelle *quinoïdine* dans le commerce. La quinidine est isomère avec la quinine, elle fond à 160°. Elle est fort peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool bouillant, et peu soluble dans l'éther. Ses solutions sont dextrogyres. Elle est fébrifuge. Elle donne avec le chlore et l'ammoniaque les réactions de la quinine, et elle forme des sels correspondants.

La quinoïdine renferme, avons-nous dit, un isomère de la cinchonine, la cinchonidine. Ce corps est cristallisé, fusible vers 150°, à peu près insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'éther

et le chloroforme ; l'alcool bouillant est son meilleur dissolvant.

On a découvert un autre alcaloïde, l'*aricine* ou la *cinchorattine*, $C^{56}\ H^{26}\ Az\ O^8$, dans le quinquina Jaën et dans un quinquina d'Arica. — L'aricine est cristallisable, soluble dans l'alcool, amère, fusible à 188°, susceptible de former des sels cristallisables.

ALCALOIDES DES STRYCHNOS.

Les deux principaux sont la strychnine et la brucine. M. Desnoix a retiré de la noix vomique un autre alcaloïde, qu'il a nommé l'igasurine ; mais, suivant M. Schutzenberger, ce corps serait un mélange de plusieurs bases. On extrait ces alcaloïdes de la noix vomique, graine du *strychnos nux vomica* ; de la fève de saint Ignace, graine du *strychnos Ignatii*, qui contient surtout de la strychnine ; du bois de Couleuvre, racine du *strychnos colubrina* ; de l'*upas tieuté*, matière toxique des flèches indiennes, retiré du *strychnos tieuté* ; de la fausse angusture, écorce du *strychnos nux vomica*, qui renferme surtout de la brucine.

STRYCHNINE.

$C^{42}\ H^{22}\ Az^2\ O^4$.

295. On divise la noix vomique, on la fait bouillir à trois reprises avec de l'eau contenant de l'acide sulfurique, et on évapore ces décoctions au bain-marie. Lorsque la liqueur est réduite à un petit volume, on y ajoute par kilogr. de noix vomique 125 gr. de chaux vive en bouillie claire. On remplace aujourd'hui cette méthode très-avantageusement par le procédé, donné pour la quinine (293), qui consiste à traiter directement les matières par la chaux et à faire usage d'un dissolvant des alcaloïdes, insoluble dans l'eau, tel que le pétrole ou l'alcool amylique. On jette le précipité sur une toile, on le lave, on le sèche et on l'épuise par l'alcool à 90°.

La solution alcoolique est distillée aux trois quarts et abandonnée à la cristallisation. Les cristaux obtenus sont formés surtout par de la strychnine ; on les égoutte, on les dissout dans de l'eau contenant le dixième de son poids d'acide nitrique, et on concentre la liqueur au bain-marie. Le nitrate de brucine reste dissous, et le nitrate de strychnine cristallise.

Ces cristaux sont redissous dans l'eau ; la liqueur est portée à l'ébullition en présence du noir animal lavé, et la solution est

filtrée. On verse de l'ammoniaque dans ce liquide, on lave le précipité, on le dessèche, puis on le fait dissoudre dans l'alcool bouillant, qui laisse déposer l'alcaloïde par le refroidissement.

La strychnine se présente en octaèdres ou en prismes du système rhombique, incolores et doués d'une grande amertume. Cette matière est à peu près insoluble dans l'eau et dans l'éther. Elle se dissout dans 25 p. d'alcool ordinaire.

La strychnine chauffée avec de la potasse fournit une petite quantité de quinoléine. L'iodure d'éthyle donne avec cette base le composé

$$C^{42}\,H^{22}\,(C^4\,H^5)\,Az^2\,O^4\,I.$$

Le chlore gazeux produit un trouble blanc dans une solution même étendue de cet alcaloïde, et la liqueur devient acide. Cette réaction est caractéristique ; il se forme dans ce cas des produits de substitution. Le brome donne aussi des dérivés par substitution. L'iode s'ajoute à la molécule.

La strychnine se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et donne une liqueur incolore qui devient bleu foncé au contact du bichromate de potasse ou du bioxyde de plomb. La teinte vire rapidement au jaune en passant par le rouge.

La strychnine ne se colore au contact de l'acide nitrique que si elle renferme de la brucine, et il ne faut que des traces de cette dernière.

La strychnine forme avec les acides des sels cristallisables. L'azotate $C^{42}\,H^{22}\,Az^2\,O^4\,H\,O,\,AzO^5$ est en aiguilles fines, très-solubles dans l'eau chaude.

Les sels de strychnine sont employés quelquefois dans certains cas de paralysie, mais c'est un médicament des plus dangereux : 2 à 3 centigrammes peuvent amener la mort.

Empoisonnement par la strychnine. — La strychnine libre a servi dans ces temps derniers à commettre des empoisonnements. La noix vomique, l'écorce de fausse angusture, l'upas tieuté, l'upas antiar, qui ont été souvent employés pour commettre des crimes, agissent par la strychnine qu'ils renferment.

La strychnine peut être considérée comme le type d'une classe de poisons appelés *névrosthéniques*, parce qu'ils agissent sur le système nerveux. Son action est prompte, soudaine même, et dans ce cas la mort est précédée de violentes convulsions.

Lorsque la mort n'est pas soudaine, on observe de l'agitation, des vertiges, des contractions spasmodiques, des phénomènes d'agitation cérébrale interrompus par des périodes de calme,

une activité respiratoire très-grande. Les convulsions deviennent peu à peu plus fortes et plus violentes, le délire ne cesse bientôt plus et la mort est la terminaison ordinaire. Dans le cas où elle est évitée, le système nerveux ne se remet qu'au bout d'un temps extrêmement long.

Dans le cas de la strychnine les muscles se roidissent avec violence, le corps devient rigide et se renverse en arrière; puis survient une période de rémission bientôt suivie d'un second accès plus violent, qui est rarement le dernier. Ces accès durent trois à quatre minutes; ils sont séparés par un temps de calme qui, de 7 à 15 minutes au début, se réduit à quelques instants. Les accès deviennent de plus en plus violents et la mort a lieu brusquement.

Quelquefois la violence et la fréquence des accès décroissent et la guérison arrive à la longue.

L'absorption des sels de strychnine est très-rapide. L'action de l'upas tieuté des flèches des Indiens se déclare au bout de 2 minutes quelquefois. L'absorption a lieu par l'estomac, par la peau et par les membranes muqueuses.

On ne connaît pas de contre-poison certain de la strychnine.

On administre du tannin, la teinture d'iode (274). Le mieux est de provoquer d'abondants vomissements.

Le cadavre des animaux qui ont succombé à l'action de la strychnine présente une rigidité très-forte, qui persiste pendant un temps très-long. Le cadavre des personnes empoisonnées a une teinte violacée.

La recherche de la strychnine peut s'opérer par la méthode générale indiquée plus haut (276). Le travail de l'expert est facilité par ce fait que l'alcaloïde n'éprouve pas d'altération au milieu d'organes et de liquides à l'état de putréfaction.

Pour reconnaître la strychnine dans la substance séparée des matières organiques, on en met quelques milligrammes sur une soucoupe et on les mouille avec une goutte ou deux d'acide sulfurique concentré; le mélange reste incolore si la strychnine est bien pure, il prend une teinte brune si l'alcaloïde n'est pas absolument pur. On y ajoute alors une très-petite quantité de bichromate de potasse ou de bioxyde de plomb : il se produit aussitôt une teinte bleu-violacé avec le premier réactif, bleue avec le second. Si l'on ajoute de l'eau, la liqueur passe au jaune peu coloré ou se décolore. Il est donc important d'agir sur la strychnine solide et de ne pas se servir d'acide étendu. La réaction réussit bien avec un sel solide de strychnine autre que

le chlorhydrate. Avec ce dernier sel il se dégage du chlore, qui modifie la réaction ; la coloration bleue s'altère peu à peu, et devient successivement violette, rouge, puis jaune au bout d'une heure environ.

BRUCINE.

$C^{46}\,H^{26}\,Az^2\,O^8,\,8\,HO = 466.$

296. Les liquides alcooliques desquels s'est séparée la strychnine sont saturés par l'acide oxalique, et évaporés. Les cristaux d'oxalate de brucine qui se forment sont lavés à l'alcool à 95°. et redissous dans l'eau. La liqueur est décomposée par la chaux; le précipité est recueilli, séché, et dissous dans l'alcool bouillant. La brucine se sépare de la liqueur en cristaux qu'on purifie par deux autres cristallisations.

La brucine forme des gros prismes du système klinorhombique, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, se dissolvant dans 850 p. d'eau froide et dans 500 p. d'eau bouillante.

L'acide sulfurique concentré colore la brucine en rose, puis en vert. L'acide nitrique le colore en rouge, puis, si l'on chauffe, il se dégage de l'éther azoteux, de l'esprit de bois et de l'acide carbonique.

La brucine forme des sels cristallisables, qui prennent la même coloration sous l'influence de l'acide azotique.

La brucine est beaucoup moins toxique que la strychnine. On la reconnaît au moyen de l'acide azotique concentré. Il se produit une teinte rouge, qui passe au violet sous l'influence du protochlorure d'étain : cette dernière coloration ne se forme pas avec la morphine.

On a retiré des flèches empoisonnées des Indiens habitant les bords de l'Amazone et de l'Orénoque une matière brune et résineuse, de laquelle on a extrait des cristaux d'une substance dont l'action toxique est foudroyante. M. Preyer, à qui l'on doit cette découverte, lui attribue la formule $C^{20}\,H^{15}\,Az$ et l'a nommée *curarine*. Les Indiens de la Guyane hollandaise enduisent leurs flèches de deux autres matières non moins dangereuses, l'*urari* et le *tikunas*. Ces trois substances paralysent l'action des muscles en tuant les nerfs moteurs (M. Cl. Bernard).

POISONS DRASTIQUES.

Nous ne donnons pas le mode de préparation des alcaloïdes suivants, en raison de leur peu d'importance médicale. Ce pro-

cédé est d'ailleurs général et semblable à celui qui nous a servi pour les alcaloïdes précédents : on dissout l'alcaloïde dans un acide minéral, on le précipite par une base (chaux, carbonate de soude), et on le dissout dans un liquide approprié.

La racine de l'ellébore blanc, *veratrum album*, et la cévadille, graine du *veratrum album*, fournissent un alcaloïde nommé la *vératrine*, $C^{64}\,H^{52}\,Az^2\,O^{16}$. Il cristallise en prismes à base rhombe, très-amers, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther, doués d'un pouvoir sternutatoire extrême, fusibles à 115°.

L'acide nitrique concentré la dissout en se colorant d'une teinte violette. L'acide sulfurique la colore en jaune, puis en rouge.

Les graines du colchique, *colchicum autumnale*, fournissent un alcaloïde, $C^{46}\,H^{31}\,Az\,O^{22}$, cristallisable en aiguilles amères, solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et dans l'éther. Il fournit avec l'acide azotique concentré une coloration violette, devenant bleue, puis jaune. Il donne avec l'acide sulfurique concentré une liqueur brune.

La vératrine et la colchicine sont des principes très-toxiques. Ces substances sont placées parmi les poisons corrosifs, parce qu'elles produisent une action irritante très-marquée sur les voies digestives.

On range, au point de vue physiologique, ces corps, ainsi que les végétaux qui les fournissent, à côté de l'euphorbe, du croton tiglium et des végétaux qui produisent des effets purgatifs violents, et on en fait un groupe spécial des poisons irritants qu'on appelle poisons *drastiques*.

ALCALOIDES DES SOLANÉES VIREUSES.

297. La belladone, *atropa belladona*, et la pomme épineuse, *datura stramonium*, fournissent un même alcaloïde, nommé l'*atropine* ou la *daturine*, dont la formule est

$$C^{34}\,H^{23}\,Az\,O^6.$$

Cette substance forme des aiguilles fines, fusibles vers 90°, se sublimant en partie vers 135°.

Elle est très-peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Chauffée avec un réactif oxydant, tel que le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, elle dégage de l'essence d'amandes amères reconnaissable à son odeur, et il se sublime des cris-

taux d'acide benzoïque. Avec l'acide sulfurique on obtient une coloration violette dégageant une odeur suave analogue à celle de la rose.

Il est rare qu'on ait à constater des empoisonnements par l'atropine, mais les baies de belladone en produisent fréquemment.

La jusquiame noire, *hyosyamus niger*, fournit des aiguilles soyeuses qui ont beaucoup de ressemblance avec l'atropine, mais qui paraissent agir moins énergiquement que l'atropine (*hyosciamine*). Son action se porte sur les nerfs, et non sur les muscles. Elle dilate moins les pupilles, elle produit un délire sombre.

La belladone et l'atropine, le datura, la jusquiame et l'hyosciamine, et, en général, les solanées vireuses doivent être rangées parmi les poisons stupéfiants.

L'empoisonnement par la belladone et par la plupart des solanées vireuses est caractérisé par une dilatation énorme de la pupille, et par un trouble tel dans les phénomènes de la vision que la vue s'obscurcit et se perd. Le malade est pris de vertiges, d'hallucinations suivies d'un délire bruyant et de convulsions. La face est congestionnée, la respiration pénible, la peau se recouvre souvent d'une éruption pareille à celle de la rougeole.

On ne connaît pas de contre-poison à ces matières; l'infusion de café non torréfié, de thé ou d'une autre substance astringente, est recommandée. Le plus certain est l'emploi rapide et énergique de vomitifs et de purgatifs.

Les caractères de ces alcaloïdes sont à peine connus; aussi ne peut-on pas indiquer dans l'état de la science des réactifs qui permettent de déceler ces matières.

Le meilleur moyen que l'expert puisse employer pour s'éclairer sur la nature des poisons des solanées et des autres végétaux dont le principe actif est encore caractérisé consiste à faire sur des animaux des recherches physiologiques avec ces végétaux ou avec les principes retirés de ces végétaux qu'on trouve dans le commerce.

M. Desfosse a retiré de la douce-amère, *solanum dulcamara*, des baies de morelle, *solanum nigrum*, et des tiges de pommes de terre étiolées, *solanum tuberosum*, une matière nommée la *solanine*, $C^{86}\ H^{71}\ Az\ O^{32}$. Ce corps est en aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool, fusibles vers 230°. Sa solution est un peu amère. Elle se combine aux acides et forme des sels. Sous l'influence de l'ébullition avec les acides elle fournit une base plus énergique (*solanidine*) et de la glucose.

Aconitine. On a retiré de l'aconit napel, *aconitum napellus*, une poudre incolore, amorphe, amère, soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther et pour ainsi dire insoluble dans l'eau. Ce corps fond vers 120°. Il est alcalin. C'est un agent toxique d'une grande énergie.

DIGITALINE.

298. Cette substance a été retirée par MM. Homolle et Quévenne de la digitale pourprée. Elle n'est pas encore connue à l'état de pureté. On distingue une variété soluble et une variété insoluble; la première est plus abondante dans les semences de digitale, tandis que la seconde se trouve surtout dans les feuilles.

La digitaline a une saveur très-amère. Cet alcaloïde a l'odeur de la feuille de digitale que l'on pulvérise. Des traces de ce corps communiquent à l'eau la propriété de mousser abondamment. Lorsqu'on mouille la digitaline avec de l'acide sulfurique concentré et qu'on expose ce mélange aux vapeurs de brome, il prend une coloration de teintes violacées diverses suivant les proportions. L'acide chlorhydrique concentré la colore en vert. Ce corps paraît être un glucoside; car, suivant M. Kossmann, il se dédouble sous l'influence des acides en une résine et en glucose.

C'est un agent toxique très-énergique. M. Tardieu le place parmi les poisons hyposthénisants (95). La digitale a produit souvent des empoisonnements par imprudence.

La digitaline est remarquable surtout par la propriété dont elle jouit de ralentir les mouvements du cœur, et on l'administre aujourd'hui en globules contenant 1 milligramme de digitaline.

L'*upas antiar*, poison sagittaire des Indiens, provenant de l'*antiaris toxicaria* (artocarpées), agit sur le cœur comme la digitaline.

ÉMÉTINE.

299. Ce corps s'extrait de la racine d'ipécacuanha, *cephælis ipecacuanha*, il existe aussi dans le *richardsonia brasiliensis*, et dans le *psychtria emetica* et dans la racine de *cainca* (rubiacées). Ces matières, réduites en poudre fine, sont traitées par de l'alcool concentré, puis l'alcool est distillé. L'extrait est délayé dans cinq fois son poids d'eau, et la liqueur est filtrée. On ajoute à la liqueur 2 pour 100 de potasse caustique, et on l'agite avec du chloroforme. On décante le chloroforme et on le distille :

l'émetine cristallise. On la fait dissoudre dans l'acide sulfurique dilué, et on en précipite l'émétine par l'ammoniaque. Ce corps est amorphe et jaunâtre, fusible vers 50°. Il est soluble dans l'eau froide, et surtout dans l'eau bouillante, et dans l'alcool; ses solutions sont un peu amères. C'est une base très-faible, ses sels sont incristallisables.

Quelques centigrammes suffisent pour provoquer le vomissement.

CANTHARIDES.

300. L'empoisonnement par les cantharides est assez fréquent. M. Tardieu range cette matière parmi les poisons névrosthéniques (296). Elle agit sur le système nerveux avec violence. Elle produit aussi une inflammation très-forte de l'estomac, des intestins, des reins et de la vessie; on trouve dans ces divers organes la membrane muqueuse dénudée en divers points et recouverte d'ecchymoses.

Cet empoisonnement est caractérisé surtout pour la surexcitation des organes sexuels. On ne connaît pas de bon procédé chimique pour la recherche de la matière toxique des cantharides. Quelque soin que l'on ait mis à les pulvériser, il reste toujours des débris d'écailles d'un vert mordoré que M. Poumet a pu découvrir dans l'intestin de cadavres inhumés depuis plusieurs mois.

CHAMPIGNONS.

L'empoisonnement par les champignons ne peut être décélé par des réactions chimiques : les principes toxiques de ces végétaux sont encore inconnus.

L'examen attentif des aliments, des matières vomies, du tube digestif peut surtout éclairer l'expert. Celui-ci doit en outre comparer les effets produits à ceux que donnent des essais physiologiques entrepris sur des animaux avec les matières que l'on suppose avoir servi à commettre l'empoisonnement.

CAFÉINE OU THÉINE.

$C^{16}H^{10}Az^4O^4, 2HO.$

On épuise par l'alcool un mélange de 5 p. de café et de 1 p. de chaux éteinte, puis on distille la solution. Le résidu est traité par l'eau qui sépare une huile, et le liquide aqueux fournit des cristaux qu'on purifie par des traitements au noir et par des

cristallisations dans l'eau chaude. La matière extraite du thé possède les mêmes propriétés.

La caféine est en aiguilles fines, fusibles à 180° et volatiles. Peu soluble dans l'éther et dans l'eau froide, elle se dissout très-bien dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Ses solutions sont un peu amères.

Par ébullition avec la potasse, la caféine dégage de la méthylamine. Elle forme des sels cristallisés avec l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

Pour la reconnaître, on la chauffe avec de l'acide azotique fumant : il se produit une liqueur jaune. Si on l'évapore à sec, et qu'on verse de l'ammoniaque sur le résidu, on obtient une coloration pourpre.

THÉOBROMINE.

On retire du cacao, *theobroma cacao*, une substance en cristaux microscopiques, volatile vers 295°, soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, donnant des sels décomposables par l'eau, et que l'on a nommée la *théobromine*. Sa formule est celle de la caféine.

PICROTOXINE.

La coque du Levant est une substance amère et toxique dont on retire une matière blanche cristallisée d'une extrême amertume qu'on appelle la picrotoxine. Ce corps est neutre, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; ses solutions sont lévogyres. L'action de la picrotoxine sur l'économie est assez analogue à celle de la strychnine (295). Elle en diffère par cette double circonstance qu'elle ralentit les mouvements du cœur et qu'elle produit des vomissements.

SABINE. RUE.

Ces deux plantes sont employées comme abortives, à l'état de poudre, d'essence ou d'infusion. Leur ingestion peut causer la mort. Pour reconnaître ces substances, on distille les matières avec de l'eau : le liquide qui passe est trouble, il a l'odeur de la sabine ou de la rue. L'expert opérera toujours comparativement avec de la sabine et de la rue délayées dans des matières organiques analogues.

SEIGLE ERGOTÉ.

Le seigle ergoté est employé comme abortif. Pour reconnaître la présence de cette matière dans la farine on en prend 10 gr. et on les traite à deux reprises par 30 gr. d'alcool bouillant. On exprime le résidu dans un linge, on l'introduit dans un tube, on l'agite avec 10 gr. d'alcool et on ajoute au mélange 2 ou 3 gr. d'acide sulfurique un peu étendu. Quand la farine est pure, le liquide reste incolore ou à peine jaunâtre, tandis que, si elle est ergotée, on observe une teinte rouge qui se fonce avec le temps.

COMPOSÉS POLYATOMIQUES.

ALCOOLS POLYATOMIQUES.

301. Ces alcools sont, par rapport aux alcools monatomiques, ce que l'acide sulfurique et l'acide phosphorique sont à l'acide azotique.

Les alcools monatomiques renferment deux équivalents d'oxygène. Avec chaque acide monobasique ils ne donnent qu'un seul éther, de même qu'un acide monobasique ne fournit qu'un seul sel avec une base donnée. En s'oxydant ils forment des acides monobasiques. Nous les avons considérés comme dérivés de deux équivalents d'eau, $H^2 O^2$.

alcools diatomiques contiennent quatre équivalents d'oxy- vec chaque acide monobasique, ils fournissent deux le même qu'un acide bibasique donne deux sels avec une base donnée. En s'oxydant, ils donnent des acides diatomiques. Ils dérivent de quatre équivalents d'eau, 2 ($H^2 O^2$).

Les alcools triatomiques renferment 6 équivalents d'oxygène. Ils donnent trois séries d'éthers avec les acides monobasiques. Ces alcools donnent naissance à des dérivés par oxydation, par réduction, par hydratation, etc., analogues à ceux que produisent les alcools précédents.

On peut admettre qu'un alcool diatomique représente deux équivalents d'un alcool monoatomique soudés l'un à l'autre, qu'un alcool triatomique en représente trois, etc. Considérons un alcool triatomique, la glycérine. La glycérine peut réagir sur un seul équivalent d'acide chlorhydrique : il en résulte un éther analogue à l'éther chlorhydrique. C'est comme si, sur trois équivalents d'alcool monoatomique mis en présence, un seul entrait en réaction et si les deux autres restaient unis à l'éther formé.

La glycérine sera susceptible de fournir un second éther en réagissant sur deux équivalents d'acide chlorhydrique ; c'est comme si deux équivalents d'alcool monoatomique sur trois réagissaient sur l'acide et que le troisième restât uni à l'éther. Enfin, elle donnera un troisième éther correspondant à celui qui

$$C^4H^6O^4 + 2HI = \underbrace{C^4H^4Br^2}_{\text{éthylène bromé.}} + 2(H^2O^2).$$

Donc l'éthylène bromé est un des deux éthers bromhydriques du glycol.

Le glycol réagit de la même manière sur les oxacides, soit l'acide acétique,

$$C^4H^6O^4 + C^4H^4O^4 = \underbrace{C^8H^8O^6}_{\text{glycol monoacétique.}} + H^2O^2,$$

$$C^4H^6O^4 + 2(C^4H^4O^4) = \underbrace{C^{12}H^{10}O^8}_{\text{glycol diacétique.}} + 2(H^2O^2).$$

Il est clair que l'on peut faire des éthers mixtes en faisant réagir sur le glycol, non pas deux équivalents du même acide, mais deux équivalents d'acides différents. Ainsi, on connaît le glycol acétochlorhydrique :

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)'' \\ (C^4H^3O^2)\,Cl\end{matrix}\right\} O^2.$$

Ces éthers en présence des alcalis régénèrent l'acide et le glycol comme les éthers de l'alcool ordinaire régénèrent cet alcool :

$$NaOHO + C^4H^5O^3, C^4H^3O^3 = NaO, C^4H^3O^3 + \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{glycol.}},$$

$$2(NaOHO) + C^4H^4O^2, 2(C^4H^3O^3) = 2(NaO, C^4H^3O^3) + \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{glycol.}}.$$

Le glycol monochlorhydrique et le glycol acétochlorhydrique font exception à cette règle; ils fournissent de l'oxyde d'éthylène.

303. **Oxyde d'éthyléne,** $C^4H^4O^2$. — Ce composé est au glycol ce que l'éther ordinaire est à l'alcool. Il ne s'obtient pas, comme ce dernier, lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique sur le composé alcoolique. Il se produit par l'action de la potasse sur le glycol monochlorhydrique. On verse peu à peu une solution de potasse dans le glycol chlorhydrique placé dans un ballon ou dans une cornue tubulée :

$$KOHO + C^4H^5ClO^2 = KCl + H^2O^2 + C^4H^4O^2.$$

L'oxyde d'éthylène distille avec l'eau; on absorbe celle-ci dans un flacon renfermant du chlorure de calcium anhydre, et

on condense l'oxyde dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant.

C'est un liquide incolore, éthéré, suave; il bout à 13°,5. La densité de ce liquide est 0,89. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il brûle avec une flamme éclairante. Il réduit les sels d'argent.

Il a la composition de l'aldéhyde, mais il n'en a pas les propriétés : c'est un isomère.

L'oxyde d'éthylène est un corps très-remarquable. Il se combine aux corps simples, oxygène, hydrogène, chlore, brome. Ainsi, traité par le noir de platine en présence de l'air, il fournit l'acide glycolique,

$$C^4H^4O^2 + O^4 = C^4H^4O^6.$$

En présence de l'amalgame de sodium et de l'eau, il fournit l'alcool,

$$C^4H^4O^2 + H^2 = C^4H^6O^2.$$

Il est susceptible de fixer de l'eau, lentement à froid, rapidement à chaud, et de fournir du glycol et des alcools,

$$C^4H^4O^2 + H^2O^2 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4,$$

$$2\,(C^4H^4O^2) + H^2O^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\ (C^4H^4)''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{alcool diéthylénique.}}.$$

L'oxyde d'éthylène se combine directement avec les acides, souvent même avec dégagement de chaleur, pour former les éthers du glycol et des alcools polyéthyléniques. Ce corps est donc une véritable base non azotée.

GLYCÉRINE.

$$C^6H^8O^6 = 92.$$

Formule moléculaire, $C^3H^8O^3$.
C'est un alcool triatomique.

304. Ce corps, découvert par Scheele en 1779 et nommé par lui, en raison de sa saveur douce, le *principe doux des huiles*, a été étudié par M. Chevreul et par Pelouze. M. Berthelot a établi sa véritable nature, et démontré que c'est un alcool triatomique.

La glycérine se prépare en décomposant les corps gras neutres

$$C^4H^6O^4 + 2HI = \underbrace{C^4H^4Br^2}_{\text{éthylène bromé.}} + 2(H^2O^2).$$

Donc l'éthylène bromé est un des deux éthers bromhydriques du glycol.

Le glycol réagit de la même manière sur les oxacides, sur l'acide acétique,

$$C^4H^6O^4 + C^4H^4O^4 = \underbrace{C^8H^8O^6}_{\text{glycol monoacétique.}} + H^2O^2,$$

$$C^4H^6O^4 + 2(C^4H^4O^4) = \underbrace{C^{12}H^{10}O^8}_{\text{glycol diacétique.}} + 2(H^2O^2).$$

Il est clair que l'on peut faire des éthers mixtes en faisant réagir sur le glycol, non pas deux équivalents du même acide, mais deux équivalents d'acides différents. Ainsi, on connaît le glycol acétochlorhydrique :

$$\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^3O^2)\,Cl\end{matrix}\right\}O^2.$$

Ces éthers en présence des alcalis régénèrent l'acide et le glycol comme les éthers de l'alcool ordinaire régénèrent cet alcool :

$$NaOHO + C^4H^5O^3, C^4H^3O^3 = NaO, C^4H^3O^3 + \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{glycol.}}$$

$$2(NaOHO) + C^4H^4O^2, 2(C^4H^3O^3) = 2(NaO, C^4H^3O^3) + \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{glycol.}}$$

Le glycol monochlorhydrique et le glycol acétochlorhydrique font exception à cette règle; ils fournissent de l'oxyde d'éthylène.

303. **Oxyde d'éthylène**, $C^4H^4O^2$. — Ce composé est au glycol ce que l'éther ordinaire est à l'alcool. Il ne s'obtient pas, comme ce dernier, lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique sur le composé alcoolique. Il se produit par l'action de la potasse sur le glycol monochlorhydrique. On verse peu à peu une solution de potasse dans le glycol chlorhydrique placé dans un ballon ou dans une cornue tubulée :

$$KOHO + C^4H^5ClO^2 = KCl + H^2O^2 + C^4H^4O^2.$$

L'oxyde d'éthylène distille avec l'eau; on absorbe celle-ci dans un flacon renfermant du chlorure de calcium anhydre, et

ndense l'oxyde dans un récipient entouré d'un mélange
érant.

st un liquide incolore, éthéré, suave; il bout à 13°,5. La
té de ce liquide est 0,89. Il est très-soluble dans l'eau,
l'alcool et dans l'éther. Il brûle avec une flamme éclai-
. Il réduit les sels d'argent.

ı la composition de l'aldéhyde, mais il n'en a pas les pro-
is : c'est un isomère.

xyde d'éthylène est un corps très-remarquable. Il se com-
aux corps simples, oxygène, hydrogène, chlore, brome.
, traité par le noir de platine en présence de l'air, il fournit
le glycolique,

$$C^4H^4O^2 + O^4 = C^4H^4O^6.$$

présence de l'amalgame de sodium et de l'eau, il fournit
ol,

$$C^4H^4O^2 + H^2 = C^4H^6O^2.$$

est susceptible de fixer de l'eau, lentement à froid, rapi-
nt à chaud, et de fournir du glycol et des alcools,

$$C^4H^4O^2 + H^2O^2 = \left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4,$$

$$2\,(C^4H^4O^2) + H^2O^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^4H^4)''\\ (C^4H^4)''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^6}_{\text{alcool diéthylénique.}}.$$

xyde d'éthylène se combine directement avec les acides,
ent même avec dégagement de chaleur, pour former les
s du glycol et des alcools polyéthyléniques. Ce corps est
: une véritable base non azotée.

GLYCÉRINE.

$C^6H^8O^6 = 92.$

mule moléculaire, $C^3H^8O^3$.
st un alcool triatomique.

4. Ce corps, découvert par Scheele en 1779 et nommé par lui,
aison de sa saveur douce, le *principe doux des huiles*, a été
lié par M. Chevreul et par Pelouze. M. Berthelot a établi sa
table nature, et démontré que c'est un alcool triatomique.
a glycérine se prépare en décomposant les corps gras neutres

en présence de l'eau. Il s'obtient dans les pharmacies lorsqu'on prépare l'emplâtre simple; il reste dans l'eau qui baigne la matière emplastique, et un des meilleurs moyens de l'obtenir est de le retirer de ces eaux. Aujourd'hui ce corps est très-employé en pharmacie et en parfumerie, et on l'extrait des eaux qui s'écoulent dans les fabriques de bougies après la saponification des corps gras par la chaux.

On évapore ces eaux jusqu'à ce qu'elles aient été amenées à la consistance de sirop, mais il ne faut pas porter la température au-dessus de 125°. Le liquide sirupeux ainsi obtenu est brun; il contient de la chaux et des matières grasses. Quelquefois on emploie la glycérine à cet état; souvent on se contente d'une purification imparfaite, qui consiste à faire bouillir le liquide avec du noir, et à le filtrer avant qu'il ait été amené à la concentration convenable. Le meilleur moyen consiste à distiller dans un courant de vapeur d'eau la glycérine brute concentrée. Si on force les vapeurs à passer dans des tubes métalliques verticaux communiquants, la majeure partie de la glycérine se condense, tandis que la vapeur d'eau passe au delà sans se liquéfier. La glycérine recueillie au bas du premier tube marque 28° à l'aréomètre, c'est-à-dire qu'elle a la concentration de la glycérine qu'on livre dans les pharmacies.

M. Pasteur a établi que la glycérine se produit en petite quantité dans la fermentation alcoolique. On doit à M. Wurtz une reproduction synthétique remarquable de la glycérine. Le propylène C^6H^6 fournit un iodure C^6H^5I, nommé l'iodure d'allyle. Celui-ci produit avec le brome le composé $C^6H^5Br^3$, qui traité par la potasse ou par l'oxyde d'argent donne la glycérine :

$$C^6H^5Br^3 + 3(KOHO) = 3KBr + \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{glycérine.}}$$

La glycérine peut être représentée par la formule :

$$\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\H^3\end{matrix}\Big\}O^6 \text{ correspondant à } \begin{matrix}H^3\\H^3\end{matrix}\Big\}O^6.$$

La glycérine est un liquide sirupeux incolore, de saveur sucrée, et dépourvu d'odeur. Sa densité est de 1,28 à 15°.

Elle est soluble en toute porportion dans l'eau et dans l'alcool, elle ne se dissout pas dans l'éther.

Ce corps dissout les alcalis, les sulfates, les chlorures, les azotates alcalins, le sulfate de cuivre, l'azotate d'argent et d'autres sels.

La glycérine distille vers 275° à 280°, mais elle se décompose en partie. Elle distille pure dans le vide. Elle se décompose au-dessus de 300° en donnant des huiles, des gaz inflammables, de l'acide carbonique et un produit piquant fortement les yeux, nommé l'*acroléine*, qu'on obtient plus pur en distillant la glycérine avec l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique. L'acroléine a pour formule $C^6H^4O^2$: c'est l'aldéhyde de l'alcool allylique $C^6H^6O^2$. L'acroléine se produit dans la distillation sèche de tous les corps gras renfermant de la glycérine.

Si l'on fait tomber goutte à goutte de la glycérine sur du noir de platine en présence de l'air, il y a, comme pour l'alcool et le glycol, fixation de O^4 et production d'un acide nommé l'*acide glycérique* :

$$C^6H^8O^6 + O^4 = C^6H^6O^8 + H^2O^2.$$

Ce corps se produit aussi lorsqu'on abandonne de la glycérine étendue d'eau avec de l'acide azotique à 1,15. L'oxydation de la glycérine ne s'arrête pas là. Il peut y avoir fixation d'une quantité d'oxygène triple et production d'un composé qui se résout en acide oxalique et en acide carbonique.

L'action des acides sur la glycérine donne la démonstration évidente de cette double proposition : la glycérine est un alcool, c'est un alcool triatomique.

Lorsqu'on traite la glycérine par de l'acide chlorhydrique, on obtient une première attaque semblable à celle de l'alcool par cet acide H^2O^2,

$$HCl + C^6H^8O^6 = \underbrace{C^6H^7ClO^4}_{\text{monochlorhydrine, ou éther monochlorhydrique.}} + H^2O^2.$$

L'action continuée de l'acide chlorhydrique produit une nouvelle élimination de H^2O^2,

$$2HCl + C^6H^8O^6 = \underbrace{C^6H^6Cl^2O^2}_{\text{dichlorhydrine.}} + 2(H^2O^2).$$

Enfin l'action du perchlorure de phosphore (qui produit de l'acide chlorhydrique naissant) sur la glycérine ou sur la dichlorhydrine amène une nouvelle élimination de H^2O^2,

$$3HCl + C^6H^8O^6 = \underbrace{C^6H^5Cl^3}_{\text{trichlorhydrine.}} + 3(H^2O^2).$$

Lorsqu'on chauffe la glycérine dans des tubes scellés avec de

l'acide acétique cristallisable, ou avec les autres acides, dans des conditions convenables, elle réagit et produit trois séries d'éthers avec élimination de (H^2O^2), 2 (H^2O^2), ou 3 (H^2O^2).

On a en effet :

$$1^\circ \quad \begin{matrix}(C^4H^3O^2)'\\ H\end{matrix}\Big\}O^2 + \begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ H^3\end{matrix}\Big\}O^6 = H^2O^2 + \underbrace{\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ (C^4H^3O^2)'\\ H^2\end{matrix}\Big\}O^6}_{\text{monoacétine.}}$$

C'est un liquide soluble dans l'eau, dont la densité est 1,20.

$$2^\circ \quad 2\left(\begin{matrix}(C^4H^3O^2)'\\ H\end{matrix}\Big\}O^2\right) + \begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ H^3\end{matrix}\Big\}O^6 = 2\,(H^2O^2) + \underbrace{\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ (C^4H^3O^2)'\\ (C^4H^3O^2)'\\ H\end{matrix}\Big\}O^6}_{\text{diacétine.}}$$

C'est un liquide neutre, soluble dans l'eau, dont la densité est 1,18, qui bout vers 280°.

$$3^\circ \quad 3\left(\begin{matrix}(C^4H^3O^2)'\\ H\end{matrix}\Big\}O^2\right) + \begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ H^3\end{matrix}\Big\}O^6 = 3\,(H^2O^2) + \underbrace{\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ (C^4H^3O^2)'\\ (C^4H^3O^2)'\\ (C^4H^3O^2)'\end{matrix}\Big\}O^6}_{\text{triacétine.}}$$

C'est un liquide peu soluble dans l'eau, dont la densité est 1,17, qui bout à 268°.

M. Berthelot a fait l'étude des acétines, des butyrines (la tributyrine existe dans le beurre), des valérines, et de beaucoup d'autres éthers de la glycérine. Lorsqu'on verse dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique refroidi de la glycérine, goutte à goutte, et en agitant, et qu'ensuite on traite le mélange par de l'eau, il se sépare une substance huileuse, qui est la trinitroglycérine,

$$\begin{matrix}(C^6H^5)'''\\ (AzO^4)^3\end{matrix}\Big\}O^6.$$

Ce corps a la propriété de détoner avec violence par le choc ou par la chaleur. Il est doué d'une action énergique sur l'économie : quelques gouttes placées sur la langue produisent une violente migraine.

305. **Corps gras neutres.** — Les résultats les plus intéressants obtenus par M. Berthelot sont ceux que lui a fournis l'action de la glycérine sur les acides stéarique, margarique, oléique, c'est-à-dire sur les acides que l'on retire des corps gras neutres.

M. Chevreul, dans un travail d'une très-grande importance, a établi que les corps gras neutres ordinaires sont formés par le mélange de divers principes immédiats, et que les trois principaux sont :

l'oléine, principe liquide des graisses,
la margarine, et la stéarine, } principes solides des graisses.

Les corps gras neutres sont onctueux, ils font sur le papier des taches transparentes qui persistent. Ils sont très-répandus dans le règne végétal et dans le règne animal. Les uns sont liquides (*huiles grasses*), les autres sont plus ou moins solides (*graisses*, *beurres*). L'axonge est retirée du porc, le suif est extrait des herbivores.

Certaines huiles restent liquides à l'air, comme l'huile d'olive. D'autres s'épaississent en s'oxydant à l'air : telles sont les huiles de lin, d'œillette, de noix; on dit qu'elles sont siccatives, et l'on s'en sert pour fabriquer les vernis, les toiles cirées et pour la peinture à l'huile. Les huiles sont insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. Elles se dissolvent assez généralement dans l'éther et dans les essences. Elles sont plus légères que l'eau.

La chaleur les détruit; si elles sont formées par la glycérine, il se forme entre autres produits de l'acroléine.

Les huiles sont combustibles et brûlent avec une flamme éclairante que l'on utilise pour l'éclairage.

La *stéarine* se prépare en fondant du suif dans l'essence de térébenthine; les deux autres principes se précipitent, et la stéarine reste dissoute. Cette matière, séparée du liquide par l'eau, puis purifiée par plusieurs cristallisations dans l'éther, a pour composition $C^{114}H^{110}O^{12}$; elle fond à 65°.

M. Berthelot l'a reproduite synthétiquement en chauffant dans des tubes scellés 3 équivalents d'acide stéarique avec 1 équivalent de glycérine. Il se passe une réaction analogue à celle qui donne naissance à la tristéarine :

$$\underbrace{3\,(C^{36}H^{36}O^{4})}_{\text{acide stéarique.}} + C^{6}H^{8}O^{6} = 3\,(H^{2}O^{2}) + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{6}H^{5})'''\\ C^{36}H^{35}O^{2}\\ C^{36}H^{35}O^{2}\\ C^{36}H^{35}O^{2}\end{matrix}\right\}O^{6}}_{\text{tristéarine.}}.$$

Cette tristéarine est identique au corps gras naturel.

La *margarine* s'obtient en refroidissant l'huile d'olive. Le

principe cristallisé qui se sépare est de la margarine, que l'on purifie en l'exprimant et en la faisant cristalliser dans l'éther. Cette matière a pour formule $C^{108}H^{104}O^{12}$; elle fond à 47°.

M. Berthelot en faisant réagir la glycérine sur trois équivalents d'acide margarique a reproduit ce corps; donc il doit être envisagé comme de la trimargarine,

$$\underbrace{3\,(C^{34}H^{34}O^{4})}_{\text{acide margarique.}} + C^{6}H^{8}O^{6} = 3\,(H^{2}O^{2}) + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^{6}H^{5})''' \\ C^{34}H^{33}O^{2} \\ C^{34}H^{33}O^{2} \\ C^{34}H^{33}O^{2}\end{matrix}\right\} O^{6}}_{\text{trimargarine.}}$$

L'oléine est le principe le plus abondant des huiles d'olive et de poisson. M. Berthelot a montré par l'action de l'acide oléique sur la glycérine que l'oléine naturelle est un mélange de monoléine, de dioléine et de trioléine. L'oléine, traitée par une petite quantité d'acide hypoazotique, d'azotate de mercure ou d'un autre corps pouvant fournir de l'acide hypoazotique, se durcit par la transformation de l'oléine en un isomère, l'*élaïdine*. Les huiles siccatives renferment, au lieu de l'oléine, un autre principe, appelé l'*élaïne*.

Les corps gras neutres et tous les autres éthers de glycérine sont décomposés par les solutions alcalines, et régénèrent en fixant de l'eau la glycérine et l'acide gras. Exemple, la stéarine :

$$3\,(KOHO) + C^{114}H^{110}O^{12} = 3\,(KO,C^{36}H^{35}O^{3}) + C^{6}H^{8}O^{6}.$$

Les éthers de la glycérine se comportent donc encore comme les éthers du glycol et ceux de l'alcool ordinaire. Ce dédoublement a reçu le nom de *saponification*, parce que les savons sont des composés salins formés par l'union des acides stéarique, margarique et oléique avec les oxydes minéraux, et que les savons se produisent précisément en traitant les corps gras par les alcalis. La saponification est encore la base de la fabrication des bougies stéariques.

306. **Savons, bougie stéarique.** — Les seuls savons solubles sont les savons à base de potasse et de soude. Les savons à base de soude sont fermes, ce sont ceux qui nous servent d'ordinaire. Les savons à base de potasse sont mous et employés dans l'industrie; ils sont fabriqués avec des huiles de colza, de lin ou de chenevis. Lorsque l'on verse dans de l'eau de savon une solution métallique, il se forme un précipité, qui est un

savon de cet oxyde. Le précipité blanc que l'eau ordinaire produit dans le savon est un savon de chaux.

Pour fabriquer le savon ordinaire, on fait bouillir de l'huile d'olive de dernière qualité avec des lessives alcalines. Lorsque l'huile a disparu on précipite le savon par de l'eau salée, qui ne dissout pas le savon.

La bougie stéarique a été fabriquée jusqu'à ces temps derniers en saponifiant du suif avec de la chaux dans l'eau bouillante. Il se forme un savon de chaux insoluble, qui est lavé, puis décomposé par l'acide sulfurique : il en résulte du sulfate de chaux insoluble, qui se précipite dans l'eau, et des acides gras qui surnagent et que l'on décante. Ces acides gras lavés se solidifient par le refroidissement; mais ils contiennent de l'acide oléique, qui étant liquide donnerait trop de fluidité à la bougie. On comprime fortement ces acides à froid, puis entre des plaques de fonte tiède; l'acide oléique s'écoule, et il reste un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique, que l'on coule dans des moules en métal après avoir disposé dans l'axe du moule une mèche tressée imprégnée d'acide borique.

Aujourd'hui on a diminué considérablement la dose de chaux dans la saponification en opérant vers 150°. On fait quelquefois la saponification des graisses de basse qualité par l'acide sulfurique au lieu de chaux : cet acide forme avec les acides gras des acides doubles, qui sont ensuite décomposés par l'eau.

L'acide *stéarique*, $C^{36}H^{35}O^3,HO$, est un corps cristallisé insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 70°. Il s'unit aux bases; les sels alcalins sont seuls solubles.

L'acide *margarique*, $C^{34}H^{33}O^3,HO$, est cristallisé. Il fond à 60°, il se combine aux bases.

L'acide *oléique* est une huile solidifiable à + 4°, se colorant à l'air, se changeant en un acide, appelé *élaïdique*, au contact d'une petite quantité d'acide hypoazotique.

307. **Emplâtre simple.** — C'est un savon de plomb que l'on prépare en fondant dans une marmite de fonte parties égales d'axonge et d'huile d'olive; on ajoute alors un poids égal de litharge puis de l'eau. On porte à l'ébullition, on rajoute de l'eau pour remplacer celle qui s'évapore, et on continue l'ébullition jusqu'à ce qu'en pétrissant la matière dans l'eau elle ne s'attache plus aux doigts.

Ce savon renferme toujours un peu de corps gras non com-

biné qui le rend onctueux. On pourrait le préparer par doub décomposition, en versant de l'eau de savon dans de l'acét de plomb dissous; mais le savon de plomb précipité ne re ferme pas de corps gras combiné, et alors il ne présente p d'onctuosité.

Le massicot et le minium n'opèrent pas aussi bien la sapo fication que la litharge. La présence du fer ou du cuivre re l'emplâtre coloré et grenu.

308. **Blanc de baleine.** — On retire de la tête des cachal un corps gras neutre, appelé *blanc de baleine*, qui est quelque employé en pharmacie. C'est un éther qui donne à la sapon cation un acide gras, l'acide éthalique, et un alcool mon mique, l'éthal :

$$H^2O^2 + \underbrace{C^{64}H^{64}O^4}_{\text{blanc de baleine.}} = \underbrace{C^{32}H^{31}O^3,HO}_{\text{acide éthalique.}} + \underbrace{C^{32}H^{34}O^2}_{\text{éthal.}}$$

309. **Cire.** — La cire jaune ou cire vierge s'obtient en s mettant les rayons à la presse et en les faisant fondre dans l bouillante. Pour la blanchir on la réduit en rubans minces on l'expose pendant un temps convenable à l'air et au so Ainsi préparée, elle fond vers 62°. Mêlée à 3 pour 100 d'h d'amandes douces, elle forme le cérat.

Sous l'influence de l'alcool bouillant elle se sépare en deux pr cipes : l'un, soluble dans ce liquide, est acide; on le nom l'acide *cérotique*, sa formule est $C^{54}H^{54}O^3KO$; l'autre, peu solu est appelé *myricine* : c'est un éther composé, car il se dédo en présence des bases en un acide, l'acide *éthalique*, et en alcool, l'alcool *mélissique*, $C^{60}H^{62}O^2$.

HUILE DE RICIN.

310. Cette huile s'extrait du *ricinus communis*, plante de famille des euphorbiacées.

On monde les ricins, on les pulvérise et on comprime fo ment la matière pâteuse résultant de cette action.

L'huile est à peine jaunâtre. Elle a pour densité 0,926 à 0 elle reste liquide jusqu'à 18°. Elle est très-soluble dans l'alc caractère qui la distingue de la plupart des autres huiles. E est usitée comme purgatif.

C'est, comme les autres huiles, un éther de la glycéri l'acide qu'elle contient est l'acide ricinolique, $C^{36}H^{34}O^6$.

M. Bouis a établi que cet acide est décomposé par la fusion avec les alcalis en acide sébacique, en alcool caprylique et en hydrogène,

$$C^{36}H^{34}O^6 + 2(KOHO) = C^{16}H^{18}O^2 + 2KO, C^{20}H^{16}O^6 + H^2.$$

HUILE DE CROTON TIGLIUM.

311. On l'extrait de la graine du *croton tiglium*, plante des euphorbiacées. On broie les graines, et on exprime le produit; ou bien encore on les épuise par l'éther, et on chasse l'éther par la distillation.

Cette huile est jaunâtre, douée d'une âcreté très-forte, et d'une odeur très-désagréable. L'alcool et l'éther la dissolvent. Elle fait naître des vésicules dès qu'elle a le contact de la peau. C'est un drastique (296) : 1 à 2 gouttes suffisent pour purger. MM. Pelletier et Caventou en ont extrait un corps acide, $C^8H^6O^4$.

HUILE DE FOIE DE MORUE.

312. On retire cette huile du foie de la morue et de diverses espèces de poissons du genre *gadus*. Pour l'extraire on emploie deux procédés : ou bien on abandonne les foies à la putréfaction, et alors l'huile se sépare naturellement; ou bien on coupe les foies, on les chauffe dans une bassine, et on exprime la masse dans des sacs de laine. Elle est brune ou blonde. On vend quelquefois une huile blanche qui est fabriquée en traitant de l'huile colorée par une lessive faible, puis en la décolorant au noir; l'activité de cette dernière doit être moindre.

On a trouvé dans cette huile 3 à 4 dix-millièmes d'iode et une petite quantité de phosphore, et l'on admet que son activité est due à ces deux corps. Il est probable que le plus souvent son efficacité tient simplement aux corps gras. On l'administre dans les cas d'affaiblissement, de scrofule, de rachitisme, dans la phthisie.

BEURRES.

313. **Beurre ordinaire.** — Le beurre contient de la stéarine, de la margarine, de l'oléine, de la butyrine, et plusieurs autres principes immédiats neutres. Sa densité est 0,82. Il se dissout dans 30 p. 100 d'alcool à 80° bouillant. L'odeur

qu'il prend en se rancissant à l'air est due à ce que des gras sont mis en liberté.

Beurre de muscade. — On l'extrait des semences *ristica officinalis*, en les comprimant entre des plaques c Il est jaune, doué d'une odeur aromatique forte. Il conti substance appelée la *myristine*.

ACIDES.

ACIDE OXALIQUE.

$C^4O^6 + 2\,Ag.$

314. **Préparation.** — On trouve dans les rumex et dans l'oseille un sel acide, appelé le *sel d'oseille*, qui est un mélange de bioxalate et de quadroxalate de potasse. On rencontre l'oxalate de soude dans plusieurs plantes marines, et l'oxalate de chaux dans la racine de gentiane et de rhubarbe, dans certains lichens, et dans des calculs urinaires nommés calculs *muraux*.

Pour retirer le sel d'oseille des rumex, en Suisse et dans la forêt Noire, on exprime la plante, on clarifie le jus par ébullition avec de l'argile, puis on évapore; il se dépose des cristaux de sel d'oseille. On peut en extraire l'acide oxalique en décomposant la solution de ces cristaux par l'acétate de plomb : il se sépare de l'oxalate de plomb qu'on traite par une quantité convenable d'acide sulfurique. Tout l'oxyde de plomb est précipité à l'état de sulfate de plomb; on filtre, et on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation.

On obtient aujourd'hui cet acide artificiellement. Il se produit par l'action des corps oxydants sur un grand nombre de matières organiques ; celles qui se prêtent le mieux à cette opération sont les substances qui renferment l'oxygène et l'hydrogène dans le rapport de l'eau. On fait bouillir 1 p. d'amidon avec 8 p. d'acide azotique étendu de 10 p. d'eau jusqu'à ce qu'il cesse de se dégager des vapeurs nitreuses, puis on évapore la liqueur. Les cristaux d'acide oxalique qui se séparent sont égouttés avec soin, puis débarrassés de l'acide nitrique excédant par plusieurs cristallisations dans l'eau.

On obtient encore cet acide par l'action de la chaleur sur un mélange de sciure de bois et de potasse et de soude caustiques fondues.

Dans ces temps derniers M. Drechsel a obtenu synthétiquement l'acide oxalique en faisant agir l'acide carbonique sur le sodium chauffé vers le point d'ébullition du mercure.

Propriétés. — L'acide oxalique forme des prismes qui s'ef-

fleurissent à l'air, et qui sont très-solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Il fond à 98°. Vers 170° à 180° il se sublime en partie, mais la plus forte proportion se décompose en oxyde de carbone, acide carbonique, acide formique et eau.

Le chlore et surtout l'acide hypochloreux, l'acide nitrique fumant, le bioxyde d'hydrogène le font passer à l'état d'acide carbonique. Cette tendance à l'oxydation nous est connue, car nous avons vu que cet acide ramène l'or de ses sels à l'état métallique; la potasse fondue le transforme également en acide carbonique. L'acide sulfurique le dédouble en oxyde de carbone et en acide carbonique, et nous avons tiré parti de cette action pour préparer le premier de ces gaz (105).

Enfin, nous avons vu tout le parti qu'on en tire pour le dosage de la chaux (167). L'oxalate de chaux est insoluble dans l'eau et dans les acides organiques; il se dissout dans les acides minéraux.

Cet acide doit être considéré comme un dérivé par oxydation du glycol (302). Il est bibasique :

Oxalate neutre de potasse...	$2\,KO, C^4O^6$,
Bioxalate.....	$KO\,HO, C^4O^6$.

Le bioxalate peut s'unir à une quantité d'acide oxalique égale à celle qu'il renferme et donner du quadroxalate de potasse, $KO\,3\,HO, 2\,C^4O^6$ (253).

L'acide oxalique dissout le bleu de Prusse et produit une encre bleue.

Oxalates. — Nous avons vu que l'oxalate neutre avait été, entre les mains de M. Dumas, l'origine de la découverte des amides, et que le bioxalate soumis à la distillation produisait l'acide oxamique (253).

L'oxalate d'argent se détruit avec explosion en acide carbonique et en argent métallique.

On utilise cet acide ou le sel d'oseille pour enlever les taches d'encre sur le linge et pour décaper le cuivre. Il doit ces propriétés à ce qu'il forme avec les protoxydes de fer et de cuivre des sels solubles. Il sert en raison de la même circonstance dans les indienneries, pour ronger certaines couleurs qui sont dues à des oxydes métalliques.

L'acide oxalique et le bioxalate de potasse s'emploient quelquefois en tablettes rafraîchissantes.

L'acide oxalique a été mélangé avec de l'alun, du sulfate de

potasse, du sulfate de magnésie. On reconnaît cette fraude avec de l'alcool qui ne dissout pas ces sels.

315. **Action de l'acide oxalique sur l'économie.** — L'emploi de l'acide oxalique dans l'industrie, sa ressemblance physique avec certains sels et notamment avec le sulfate de magnésie, ont amené souvent des empoisonnements commis à dessein ou par imprudence.

Il a une action énergique sur l'économie ; M. Tardieu cite un jeune homme de seize ans empoisonné par 2 grammes de ce corps.

On observe les symptômes et les lésions produites par les agents corrosifs, de plus il se déclare une prostration telle que le malade n'a plus le sentiment de ce qui se passe autour de lui. Il se produit un engourdissement qui persiste dans les membres inférieurs longtemps même après que tout danger a cessé, enfin le sang prend une coloration vermeille très-manifeste.

Les soins à donner au malade sont les mêmes que ceux que nous avons indiqués pour les acides minéraux : il faut chercher d'abord à expulser l'acide par toutes les voies, puis administrer une base, de la magnésie, de l'hydrate ferrique, etc. On préférera la chaux, qui forme un sel tout à fait insoluble dans les acides végétaux.

Pour rechercher la présence de cet acide, on découpe les matières suspectes et on les met en macération pendant quelques heures avec de l'eau, puis on soumet le mélange à l'évaporation dans une capsule chauffée au bain-marie, et on épuise le résidu sec par de l'alcool à 90°. La solution alcoolique est évaporée et le résidu repris par l'eau.

Ce liquide doit être acide, donner avec un sel de chaux un précipité blanc, soluble dans les acides minéraux, insoluble dans l'acide acétique. Il doit réduire les sels d'or.

Évaporé à sec, il fournit des cristaux, qui chauffés avec de l'acide sulfurique dégagent de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone à volumes égaux, et qui traités par l'acide hypochloreux fournissent à froid un vif dégagement gazeux.

Dans le cas où l'on aurait administré un antidote comme la magnésie ou la chaux, on traiterait les organes par de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, puis on filtrerait cette solution. On sature alors la liqueur acide par l'ammoniaque, puis on la traite par un sel de chaux : l'acide oxalique se précipite sous forme d'oxalate de chaux. Comme le dépôt pourrait être produit par du phosphate de chaux, on lave le précipité avec de l'acide acétique qui dissout le phosphate sans attaquer l'oxalate.

Il ne faudrait pas conclure à un empoisonnement d'une manière nécessaire si l'on trouvait des traces d'acide oxalique, car l'oseille et divers aliments contenant cet acide pourraient introduire ce corps dans l'organisme.

Le sel d'oseille est un poison hyposthénisant plutôt qu'irritant. Il agit comme le nitre, mais il est plus vénéneux; 15 à 20 grammes pourraient amener la mort. Le sang prend une teinte vermeille comme avec de l'acide oxalique.

ACIDE MALIQUE.

$$C^8\,H^4\,O^8\,2\,HO = C^8\,H^6\,O^{10}.$$

316. Cet acide, trouvé par Scheele dans les pommes acides, se rencontre dans une foule de végétaux, les baies de sorbier, l'épine-vinette, les cerises, les framboises, les groseilles à maquereau, la rhubarbe, le tabac, etc.

On l'extrait ordinairement des baies du sorbier. On exprime le jus, on le filtre et on le traite par l'acétate de plomb. On recueille le malate de plomb sur un filtre, on le lave et on le décompose par une quantité convenable d'acide sulfurique.

Cet acide est lévogyre. Il est déliquescent, cristallisable, soluble dans l'alcool et fusible vers 100°. Il est décomposable au-dessus de 130° en divers acides pyrogénés et notamment en acide paramalique, $C^8\,H^4\,O^8$, qui est identique avec l'acide de la fumeterre et du champignon bolet.

Chauffé avec de la potasse vers 150° il se scinde en acide acétique, oxalique et hydrogène.

Il est bibasique comme l'acide oxalique; il se distingue de ce corps en ce qu'il ne trouble pas l'eau de chaux.

Asparagine, $C^8H^8Az^2\,O^6$. — Ce corps, retiré en 1805 du suc d'asperges par Vauquelin et Robiquet, a été trouvé dans les tiges de légumineuses développées à l'abri de la lumière, dans les feuilles de houblon, dans les racines de guimauve et de réglisse, etc.

On l'extrait facilement de la racine de guimauve. A cet effet on l'épuise par l'eau froide, et on évapore les liqueurs à consistance sirupeuse. Il suffit de faire bouillir ce sirop avec de l'alcool et de concentrer le liquide alcoolique après filtration pour obtenir des cristaux d'asparagine.

Ces cristaux ont une saveur fraîche; ils sont assez solubles dans l'eau bouillante, fort peu solubles dans l'alcool, moins encore dans l'éther. Leur solution est lévogyre, faiblement acide. *Dissoute* dans l'acide nitrique, elle est attaquée par un courant

de bioxyde d'azote et changée en acide malique, qui est levogyre comme l'acide naturel.

La formule de l'asparagine permet de la considérer comme l'amide de l'acide malique, mais on n'a pas réussi à la préparer par la distillation du malate d'ammoniaque.

L'asparagine, traitée par une solution bouillante de potasse, se change en un acide nommé l'acide aspartique, $C^8H^7AzO^8$. Traité par l'acide azoteux, il fournit de l'acide malique inactif sur la lumière polarisée.

L'acide malique chauffé dans des tubes scellés avec de l'acide iodhydrique fournit de l'acide succinique M. Schmidt) :

$$C^8H^6O^{10} + 2HI = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{acide succinique.}} + I^2 + H^2O^2.$$

Inversement, l'acide succinique monobromé traité par l'oxyde d'argent ou par la potasse en présence de l'eau donne l'acide malique M. Kekulé) :

$$C^8H^5BrO^8 + AgOHO = AgBr + C^8H^6O^{10}.$$

Cet acide malique est inactif sur la lumière polarisée.

ACIDE TARTRIQUE.

$$C^8H^6O^{10}.2HO = C^8H^6O^{12}.$$

317. Cet acide, extrait du tartre des vins par Scheele en 1770, se rencontre libre, ou combiné avec la potasse, dans beaucoup de produits végétaux, l'oseille, la grande chelidoine, les baies vertes de sorbier, les tamarins, les cornichons, les pommes de terre, les topinambours, etc.

Pour préparer cet acide, on purifie le tartre par une dissolution et par une clarification avec de l'argile, qui entraîne la matière colorante en se précipitant. On filtre, puis on ajoute à la dissolution du carbonate de chaux, qui précipite la moitié de l'acide tartrique à l'état de sel de chaux,

$$2(KOHO,C^8H^4O^{10}) + 2(CaO,CO^2) = \underbrace{2KO,C^8H^4O^{10}}_{\text{tartrate neutre de potasse.}} + 2(CaO,C^8H^4O^{10}) + 2CO^2 + 2HO.$$

On filtre et l'on verse du chlorure de calcium dans la liqueur, qui est une dissolution de tartrate de potasse; le reste de l'acide tartrique se précipite à l'état de tartrate qu'on réunit au précédent

$$2KO,C^8H^4O^{10} + 2CaCl = 2KCl + 2CaO,C^8H^4O^{10}$$

Il ne faudrait pas conclure à un empoisonnement d'une manière nécessaire si l'on trouvait des traces d'acide oxalique, car l'oseille et divers aliments contenant cet acide pourraient introduire ce corps dans l'organisme.

Le sel d'oseille est un poison hyposthénisant plutôt qu'irritant. Il agit comme le nitre, mais il est plus vénéneux; 15 à 20 grammes pourraient amener la mort. Le sang prend une teinte vermeille comme avec de l'acide oxalique.

ACIDE MALIQUE.

$$C^8 H^4 O^8 2\,HO = C^8 H^6 O^{10}.$$

316. Cet acide, trouvé par Scheele dans les pommes acides, se rencontre dans une foule de végétaux, les baies de sorbier, l'épine-vinette, les cerises, les framboises, les groseilles à maquereau, la rhubarbe, le tabac, etc.

On l'extrait ordinairement des baies du sorbier. On exprime le jus, on le filtre et on le traite par l'acétate de plomb. On recueille le malate de plomb sur un filtre, on le lave et on le décompose par une quantité convenable d'acide sulfurique.

Cet acide est lévogyre. Il est déliquescent, cristallisable, soluble dans l'alcool et fusible vers 100°. Il est décomposable au-dessus de 130° en divers acides pyrogénés et notamment en acide paramalique, $C^8 H^4 O^8$, qui est identique avec l'acide de la fumeterre et du champignon bolet.

Chauffé avec de la potasse vers 150° il se scinde en acide acétique, oxalique et hydrogène.

Il est bibasique comme l'acide oxalique; il se distingue de ce corps en ce qu'il ne trouble pas l'eau de chaux.

Asparagine, $C^8 H^8 Az^2 O^6$. — Ce corps, retiré en 1805 du suc d'asperges par Vauquelin et Robiquet, a été trouvé dans les tiges de légumineuses développées à l'abri de la lumière, dans les feuilles de houblon, dans les racines de guimauve et de réglisse, etc.

On l'extrait facilement de la racine de guimauve. A cet effet on l'épuise par l'eau froide, et on évapore les liqueurs à consistance sirupeuse. Il suffit de faire bouillir ce sirop avec de l'alcool et de concentrer le liquide alcoolique après filtration pour obtenir des cristaux d'asparagine.

Ces cristaux ont une saveur fraîche; ils sont assez solubles dans l'eau bouillante, fort peu solubles dans l'alcool, moins encore dans l'éther. Leur solution est lévogyre, faiblement acide. *Dissoute* dans l'acide nitrique, elle est attaquée par un courant

de bioxyde d'azote et changée en acide malique, qui est lévogyre comme l'acide naturel.

La formule de l'asparagine permet de la considérer comme l'amide de l'acide malique, mais on n'a pas réussi à la préparer par la distillation du malate d'ammoniaque.

L'asparagine, traitée par une solution bouillante de potasse, se change en un acide nommé l'acide *aspartique*, $C^8H^7AzO^8$. Traité par l'acide azoteux, il fournit de l'acide malique inactif sur la lumière polarisée.

L'acide malique chauffé dans des tubes scellés avec de l'acide iodhydrique fournit de l'acide succinique (M. Schmidt) :

$$C^8H^6O^{10} + 2HI = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{acide succinique.}} + I^2 + H^2O^2.$$

Inversement, l'acide succinique monobromé traité par l'oxyde d'argent ou par la potasse en présence de l'eau donne l'acide malique (M. Kékulé) :

$$C^8H^5BrO^8 + AgOHO = AgBr + C^8H^6O^{10}.$$

Cet acide malique est inactif sur la lumière polarisée.

ACIDE TARTRIQUE.

$$C^8H^4O^{10}\,2HO = C^8H^6O^{12}.$$

317. Cet acide, extrait du tartre des vins par Scheele en 1770, se rencontre libre, ou combiné avec la potasse, dans beaucoup de produits végétaux, l'oseille, la grande chélidoine, les baies vertes de sorbier, les tamarins, les cornichons, les pommes de terre, les topinambours, etc.

Pour préparer cet acide, on purifie le tartre par une dissolution et par une clarification avec de l'argile, qui entraîne la matière colorante en se précipitant. On filtre, puis on ajoute à la dissolution du carbonate de chaux, qui précipite la moitié de l'acide tartrique à l'état de sel de chaux,

$$2(KOHO,C^8H^4O^{10}) + 2(CaO,CO^2) = \underbrace{2KO,C^8H^4O^{10}}_{\text{tartrate neutre de potasse.}} + 2CaO,C^8H^4O^{10} + 2CO^2 + 2HO.$$

On filtre et l'on verse du chlorure de calcium dans la liqueur, qui est une dissolution de tartrate de potasse; le reste de l'acide tartrique se précipite à l'état de tartrate qu'on réunit au précédent

$$2KO,C^8H^4O^{10} + 2CaCl = 2KCl + 2CaO,C^8H^4O^{10}.$$

On lave ce sel, on le décompose par une quantité convenable d'acide sulfurique; on filtre pour séparer le sulfate de chaux, et on évapore la liqueur jusqu'à cristallisation.

Cet acide a été nommé acide tartrique *droit* ou *dextroracémique* parce qu'il dévie à droite le plan de polarisation de la lumière.

M. Kestner a retiré de certains tartres un acide tartrique *inactif* au point de vue optique. Cet acide, appelé l'acide paratartrique ou racémique, est un peu moins soluble que l'acide droit, tandis que l'inverse a lieu pour ses sels; de plus, il renferme un équivalent d'eau de cristallisation. Enfin cet acide ne donne pas des cristaux hémiédriques comme l'acide droit.

M. Pasteur a constaté que si l'on fait cristalliser le paratartrate double d'ammoniaque et de soude, on n'obtient que des cristaux hémiédriques, mais ils ne sont pas tous superposables; les uns sont seulement les symétriques des autres, c'est-à-dire ils portent à gauche des facettes qui sont à droite dans les premiers. Ces cristaux ont été séparés avec soin; les uns sont dextrogyres, les autres lévogyres. Les premiers fournissent un acide dextrogyre identique avec l'acide naturel, les autres donnent un acide lévogyre. Si l'on mêle des poids égaux de ces deux acides on reproduit l'acide paratartrique.

Pour préparer l'acide tartrique gauche, il suffit d'évaporer une solution de paratartrate de cinchonicine : le tartrate gauche se précipite et le tartrate droit reste dissous. Ou bien encore on abandonne une solution d'acide paratartrique en présence de quelques spores de *penicilium glaucum* et d'un peu de phosphate de chaux : il se produit une fermentation qui amène la destruction de l'acide dextroracémique.

M. Pasteur est également parvenu à reproduire l'acide racémique. Pour cela, il suffit de combiner l'acide droit ou l'acide gauche à la cinchonine, et de chauffer le sel vers 170° pendant cinq à six heures. La matière est reprise par l'eau bouillante, et la dissolution est traitée par le chlorure de calcium. Il se forme un dépôt de racémate de chaux. L'acide tartrique diffère de l'acide racémique en ce qu'il ne précipite pas les sels de chaux.

La mannite et la dulcine traitées par l'acide azotique donnent de l'acide racémique (M. Carlet).

Si l'on traite par l'oxyde d'argent ou par la potasse de l'acide succinique bibromé, un acide inactif prend naissance :

$$\underbrace{C^8H^4Br^2O^8}_{\text{acide succinique bibromé.}} + 2\,AgO + H^2O^2 = 2\,KBr + C^8H^6O^{12}.$$

Cet acide ne paraît pas être l'acide racémique, car on n'est pas arrivé à le dédoubler dans les deux acides tartriques. Ce corps est vraisemblablement une quatrième variété d'acide tartrique, indiquée antérieurement par M. Pasteur, qui est inactive, comme l'acide racémique, mais qui n'est pas dédoublable.

Enfin, M. Liebig a reconnu que le sucre de lait donne sous l'influence de l'acide nitrique divers produits parmi lesquels se trouve l'acide tartrique.

L'acide tartrique droit cristallise en beaux prismes obliques à base rhombe. L'eau froide en dissout le double de son poids, l'alcool le dissout également, il est insoluble dans l'éther.

Il fond vers 175° et il fournit divers acides pyrogénés et notamment

l'acide tartrique anhydre ou tartrélique. $C^8H^4O^{10}$,
et l'acide pyrotartrique..... $C^{10}H^8O^8$.

$$C^{10}H^8O^8 = 2(C^8H^6O^{12}) - 4HO - 6CO^2.$$

L'acide tartrique est réduit par l'acide iodhydrique, et il en résulte de l'acide malique et de l'acide succinique,

$$C^8H^6O^{12} + 2HI = \underbrace{C^8H^6O^{10}}_{\text{acide malique.}} + I^2 + H^2O^2,$$

$$C^8H^6O^{12} + 4HI = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{acide succinique.}} + I^4 + 2(H^2O^2),$$

L'acide tartrique ne précipite pas les sels de chaux. Il précipite l'eau de chaux, mais le précipité se dissout dans un excès d'acide minéral et même organique : ce qui le distingue de l'acide malique et de l'acide oxalique.

318. **Tartrates.** — Cet acide est bibasique. On connaît deux tartrates de potasse,

le tartrate neutre..... $2KO, C^8H^4O^{10}$,
le bitartrate..... $KOHO, C^8H^4O^{10}$.

Crême de tartre. — Ce dernier sel s'obtient par la clarification du tartre des vins, on le nomme *crême de tartre*. Il nous a servi à préparer le flux noir et le flux blanc, le carbonate de potasse, et l'acide tartrique.

Sel de Seignette (KO NaO), $C^8H^4O^{10} + 8HO$. — Ce sel, appelé quelquefois aussi sel de la Rochelle, est un tartrate double de potasse et de soude qui a été fort usité autrefois comme pur-

gatif. Pour le préparer on met dans une capsule de porcelaine ou d'argent

3,500 gr. d'eau
et 1000 gr. de crème de tartre.

On porte à l'ébullition et on ajoute du carbonate de soude tant qu'il se produit de l'effervescence. On filtre, et on évapore jusqu'à ce que la liqueur pèse 1,38.

C'est un sel cristallisé en beaux prismes droits rhomboïdaux, solubles dans deux fois et demie leur poids d'eau, et insolubles dans l'alcool.

Le tartrate de protoxyde de fer, $2\,FeO$, $C^8H^4O^{10}\,2\,HO$, est un sel soluble employé comme ferrugineux.

Émétiques. — L'acide tartrique forme avec les bases une classe de sels, nommés les émétiques parce que le type de ces corps est l'*émétique*. Ces sels renferment deux bases comme le sel de Seignette, mais l'une de ces bases est seule un protoxyde.

Ainsi, l'émétique ordinaire (*tartre stibié*) a pour formule

$$(K\,O\,Sb\,O^3),\,C^8\,H^4\,O^{10}\,2\,H\,O.$$

Pour le préparer on fait bouillir pendant une heure 100 p. d'eau bouillante, 12 p. de crème de tartre et 10 p. d'oxyde d'antimoine. On filtre et on évapore à cristallisation.

L'émétique est un sel cristallisé en octaèdres à base rhombe, doués d'une saveur métallique, et d'une légère acidité, solubles dans 14 p. d'eau froide, et environ dans 2 p. d'eau bouillante. Ils s'effleurissent à l'air, ils deviennent anhydres à 100°. Chauffés vers 220° ils perdent encore 2 équivalents d'eau, et ils ont alors pour composition $C^8H^2O^8SbO^3KO$; cependant cette matière mise au contact de l'eau régénère l'émétique.

L'émétique présente les caractères des composés renfermant l'oxyde SbO^3 (103). Une lame d'étain en précipite l'antimoine à l'état d'une poudre brune. L'eau commune en précipite l'oxyde d'antimoine à la longue. Le tannin, le quinquina, la plupart des astringents en sèparent l'oxyde d'antimoine ; aussi on ne doit pas le dissoudre dans l'eau ordinaire, et surtout l'administrer avec des matières astringentes.

C'est un vomitif très-usité.

Crême de tartre soluble. — On donne le nom de crême de tartre soluble à un mélange que l'on obtient en faisant bouillir 1 p. d'acide borique cristallisé, 4 p. de crême de tartre et 12 p. *d'eau jusqu*'à ce que l'eau soit très-épaisse. La matière est ensuite

desséchée à l'étuve. Ce corps n'est pas une combinaison chimique. Il se dissout facilement dans l'eau, à laquelle il communique une saveur aigre. On l'emploie comme purgatif à la dose de 15 à 30 gr.

Tartrate ferrico-potassique. — On fait digérer pendant deux heures, à 60° environ, de la crème de tartre avec de l'hydrate de peroxyde de fer en suspension dans l'eau. Il faut employer, pour 100 p. de crème de tartre, une quantité d'hydrate contenant 43 gr. de peroxyde de fer. On filtre la matière et on reçoit la liqueur dans des assiettes que l'on chauffe vers 45° dans l'étuve.

Si la matière a été placée en couches très-minces dans l'assiette, et que l'étuve soit très-peu chauffée, le sel se présente en écailles brillantes d'un rouge grenat.

Ce sel doit être conservé à l'abri de l'humidité. Il se dissout dans l'eau, il est insoluble dans l'alcool concentré.

La teinture de Mars tartarisée est une solution de ce sel dans l'eau légèrement alcoolisée.

Les boules de Mars ou de Nancy sont formées par ce même sel uni au principe des espèces vulnéraires.

On a mélangé à l'acide tartrique de l'alun, du bisulfate de potasse, de la crème de tartre. On reconnaît ces fraudes au moyen de l'alcool, qui ne dissout pas ces sels.

L'acide tartrique est employé en sirop, en limonade, on s'en sert pour faire l'eau de seltz sur les tables. On l'utilise comme rongeant dans l'impression sur étoffes.

L'acide tartrique a servi quelquefois à commettre des empoisonnements. Il agit à la façon de l'acide oxalique et des acides (71). Le sang prend une teinte vermeille et une grande fluidité.

Empoisonnements par l'émétique. — L'émétique est un vomitif à petite dose. L'économie s'habitue facilement à ce médicament et arrive à en supporter à la longue des proportions assez fortes. Administré à haute dose il peut amener la mort, et doit être rangé parmi les poisons hyposthénisants (93). Il amène, peu après l'ingestion, des vomissements, puis une diarrhée très-forte. Au bout de quelque temps il se déclare une irritation du canal digestif, puis après quelques jours paraissent sur le corps les pustules auxquelles donnent lieu les pommades à l'émétique. Le pouls devient très-faible, la peau se recouvre de sueur froide, la respiration s'embarrasse, l'urine disparaît, et alors le malade est pris de vertiges et de syncopes qui amènent la mort. On a vu des enfants mourir en quelques heures, mais en général la mort ne survient qu'après trois à six jours.

On connaît une forme lente d'empoisonnement par l'émétique, que les procès Pritchard et Palmer ont parfaitement fait connaître. Elle est caractérisée par des vomissements muqueux et bilieux, une diarrhée intermittente, un abattement général, et l'éruption pustuleuse.

Dans ce genre d'intoxication on n'observe pas de lésions anatomiques, mais dans la forme aiguë les voies digestives sont rouges, enflammées, recouvertes d'un enduit de sang noir.

L'émétique absorbé se trouve dans le cœur, les poumons, le cerveau même, mais il se concentre surtout dans le foie. Il s'élimine assez rapidement par les urines.

Pour déceler l'antimoine dans ces organes on les coupe en petits fragments et on les met en macération pendant quelques heures avec un poids égal au leur d'acide chlorhydrique pur. On obtient une bouillie brune que l'on chauffe vers 100° avec du chlorate de potasse (98). Le produit débarrassé de matière organique, puis de chlore, est soumis à l'action de l'acide sulfhydrique, qui précipite l'antimoine à l'état de sulfure, qu'on reconnaît aux caractères des sels d'antimoine (103).

ACIDE CITRIQUE.

$C^{12} H^5 O^{11}, 3 HO.$

319. Cet acide se rencontre avec l'acide oxalique et l'acide tartrique dans plusieurs végétaux. Les cerises, les groseilles, les framboises, les oranges, les citrons en contiennent, et on l'extrait ordinairement du jus de citron.

Ce jus, abandonné à lui-même jusqu'à ce qu'il éprouve un commencement de fermentation, est filtré puis traité par de la craie et un lait de chaux. Il se forme du citrate de chaux insoluble, qu'on décompose par l'acide sulfurique; on sépare le sulfate de chaux par un filtre, et on évapore jusqu'à cristallisation.

L'acide citrique forme des prismes droits à base rhombe, solubles dans les trois quarts de leur poids d'eau froide; cette solution se recouvre de moisissures. L'acide citrique est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Ce corps chauffé vers 175° fournit de l'acide aconitique en perdant $H^2 O^2$. Lorsqu'on élève davantage la température, il se forme un autre acide pyrogéné, l'acide itaconique, $C^{10} H^6 O^8$, lequel chauffé se change en acide citraconique, $C^{10} H^4 O^6$.

Les corps oxydants le détruisent et donnent de l'acide carbonique, de l'acétone etc. Lorsqu'il est parfaitement sec, et qu'on

le broie avec de l'acide plombique, il est susceptible de prendre feu. La potasse fondue fixe sur lui deux équivalents d'eau, et le dédouble en acide acétique et en acide oxalique.

C'est un acide tribasique. On le distingue de l'acide oxalique et de l'acide tartrique par son action sur l'eau de chaux. Il ne précipite pas ce réactif à froid, mais si l'on fait bouillir avec un excès d'eau de chaux, on obtient un précipité de citrate basique de chaux.

Citrate de magnésie. — On prépare le sel $C^{12} H^5 O^{11}$, 3 MgO, en traitant le carbonate de magnésie par l'acide citrique en dissolution concentrée, et en précipitant le sel par de l'alcool. La limonade Rogé est un purgatif formé par du citrate de magnésie dissous dans un excès d'acide citrique.

Citrate de sesquioxyde de fer. — On dissout du peroxyde de fer hydraté dans une dissolution tiède d'acide citrique, et on évapore la liqueur à sec dans une étuve. Ce corps de composition variable forme des écailles amorphes brillantes, de teinte grenat.

Citrate de fer ammoniacal. — On met en digestion pendant quelque temps 100 gr. d'acide citrique avec une quantité d'hydrate de fer représentant 53 gr. et 16 à 20 gr. d'ammoniaque dissoute. On filtre, on évapore à consistance de sirop, et on verse la matière dans des assiettes que l'on place à l'étuve. Cette substance se solidifie en écailles si la température est peu élevée et qu'il n'y ait qu'une couche de liquide extrêmement mince.

ACIDE LACTIQUE.

$C^6 H^6 O^6 = 90.$

320. La découverte de cet acide est due à Scheele, qui le retira du lait aigri. Il existe dans un grand nombre de produits qui ont subi la fermentation, la choucroûte, les jus de betteraves, et dans diverses matières végétales, la ciguë, la noix vomique.

On l'a trouvé dans plusieurs liquides animaux, dans le sang, dans l'urine, dans le liquide qui imprègne les muscles. C'est ce corps qui donne la réaction acide au lait abandonné à lui-même. L'acide lactique retiré de la chair paraît donner avec certaines bases des sels différents de ceux que produit l'acide lactique ordinaire, et on le désigne quelquefois sous le nom d'acide *paralactique*.

Ainsi le lactate de chaux est plus soluble que par le paralactate, et sa formule est $C^6 H^5 O^5$, Ca O + 5HO, tandis que le paralactate est représenté par $C^6 H^5 O^5$, Ca O + 4 HO. Le lactate de zinc serait

moins soluble que le paralactate, et sa formule serait $C^6 H^5 O^5$, $ZnO + 3\,HO$, tandis que le paralactate aurait pour composition $C^6 H^5 O^5$, $Zn\,O + 2\,HO$.

Pour préparer cet acide, on dissout du sucre de lait dans du petit lait; on ajoute de la craie à ce mélange et on l'abandonne pendant huit à dix jours à une température de 30° à 35°. On remplace quelquefois le sucre de lait par de la glucose, ou du sucre de cannes, et on aide à la fermentation en ajoutant du fromage.

Il se développe un ferment spécial (*ferment lactique*), qui transforme le sucre en acide lactique, mais la fermentation s'arrêterait bientôt si la liqueur devenait acide, et c'est pour cette raison qu'on maintient un excès de carbonate de chaux dans la liqueur. On peut aussi remplacer ce sel par du bicarbonate de soude, qu'on ajoute chaque jour pour sursaturer l'acide.

Cet acide a été produit artificiellement par M. Wurtz en faisant agir le propylglycol sur le noir de platine,

$$O^4 + \underbrace{C^6 H^8 O^4}_{\text{propylglycol.}} = C^6 H^6 O^6 + H^2 O^2.$$

Il est à ce glycol ce que l'acide acétique est à l'alcool ordinaire.

L'acide lactique est un liquide incolore, sirupeux. Vers 130° il se change en acide lactique anhydre, $C^{12} H^{10} O^{10}$, et vers 250° il fournit un corps cristallisé, nommé *lactide*, dont la formule est $C^6 H^4 O^4$. Cette substance est cristallisée, peu soluble dans l'eau, fusible au-dessus de 100°. Elle régénère l'acide lactique en présence de l'eau.

L'acide lactique a la propriété de dissoudre le phosphate de chaux.

L'acide lactique soumis à des agents réducteurs donne l'acide propionique. L'acide propionique bromé fournit l'acide lactique sous l'influence des alcalis.

Lactate de fer. — Les lactates sont solubles dans l'eau. Le lactate de fer est employé en médecine. Les dragées de Gélis et Conté en renferment $0^{gr},05$. On le prépare en dissolvant 10 p. de lactate de chaux dans le double de son poids d'eau bouillante, et en y mêlant 9 p. de sulfate de protoxyde de fer. On ajoute de l'alcool au liquide pour précipiter tout le sulfate de chaux, et on évapore à cristallisation.

ACIDE URIQUE.

$C^{10}\,H^4\,Az^4\,O^6 = 168.$

321. Cet acide existe dans l'urine de l'homme et des carnivores. Dans l'urine des herbivores l'acide urique est remplacé par de l'acide hippurique. L'acide urique est toujours en petite quantité dans l'urine humaine. L'urine des personnes sédentaires et dont la nourriture est très-azotée et très-substantielle en contient davantage que celle des individus dont la vie est très-active et dont le régime est moins succulent. Dans ce dernier cas l'acide urique est brûlé et changé en urée, de sorte que la proportion de l'acide décroît quand la quantité d'urée s'accroît; aussi les calculs d'acide urique se déclarent-ils chez les personnes dont la nourriture est forte et la profession peu fatigante.

Les excréments des oiseaux en renferment une proportion considérable, ceux des ophidiens en sont formés presque exclusivement.

Pour le préparer on fait bouillir pendant quelques heures une dissolution alcaline étendue avec du guano, des excréments de boa, ou des calculs uriques finement pulvérisés. On filtre, puis on sursature la solution par l'acide chlorhydrique : l'acide urique se précipite en flocons, qui se transforment en petits cristaux. Ces cristaux sont sans odeur ni couleur.

Ils sont à peu près insolubles dans l'éther et dans l'alcool. Il faut environ 1500 p. d'eau pour en dissoudre une partie.

Ce corps fournit à la distillation de l'urée et d'autres composés cyaniques. L'acide urique chauffé en présence de l'eau et du bioxyde de plomb fournit de l'urée et une substance nommée l'*allantoïne*, que l'on a rencontrée dans l'urine du veau. Sa formule est $C^4\,H^3\,Az^2\,O^3$.

Si l'on verse 1 partie d'acide urique dans 4 fois son poids d'acide nitrique à 1,45, en refroidissant il se sépare de petits cristaux d'une matière nommée l'*alloxane*, dont la formule est $C^8\,H^2\,Az^2\,O^8 + H^2\,O^2$. Ce corps est devenu, entre les mains de MM. Wohler et Liebig, l'origine d'une foule de dérivés très-intéressants, l'*alloxantine*, les acides *alloxanique*, *parabanique*, *thionurique*, *dialurique*, et enfin d'un magnifique corps pourpre, la *murexide*.

On utilise la richesse de cette couleur pour reconnaître l'acide urique. A cet effet, on chauffe pendant quelques instants des traces d'acide urique dans un verre de montre, avec une à deux

gouttes d'acide nitrique, on évapore l'excès d'acide, et on expose le résidu sec à de la vapeur d'ammoniaque en plaçant le verre dans une capsule contenant quelques gouttes d'ammoniaque. On voit alors apparaître une nuance pourpre ou rose très-belle.

ALCALOÏDES POLYATOMIQUES.

322. Il existe des bases polyatomiques qui sont aux bases monatomiques ce que les alcools polyatomiques sont aux alcools monatomiques. Elles dérivent de plusieurs équivalents d'ammoniaque, de même que les alcools et les acides polyatomiques dérivent de plusieurs équivalents d'eau.

M. Cloez avait obtenu les premières par l'action du bromure d'éthylène sur la potasse en dissolution alcoolique, M. Hofmann a établi leur véritable formule. On les nomme des *polyamines*.

Exemple,

la diamine éthylénique..... $Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$

la diamine diéthylénique..... $Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^4)''\\H^2\end{matrix}\right.$

la diamine triéthylénique..... $Az^2\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^4)''\\(C^4H^4)''\end{matrix}\right.$

Il existe pareillement des combinaisons polyatomiques d'alcaloïdes et d'amides, et des amides polyatomiques (*polyamides*).

URÉE.

$C^2H^4Az^2O^2 = 60.$

323. Parmi les polyamides il existe une substance naturelle très-importante, l'urée. On peut la représenter par la formule

$$Az^2\left\{\begin{matrix}(C^2O^2)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right.$$

Rouelle le jeune a retiré de l'urine ce corps à l'état impur. Fourcroy et Vauquelin l'en ont extrait à l'état de pureté. M. Wohler, en 1828, l'a préparé artificiellement par une synthèse d'autant plus remarquable que c'est une des premières qui aient été réalisées.

L'urée constitue l'élément le plus important de l'urine humaine et de l'urine des mammifères. On l'a trouvée en petite quantité dans la plupart des liquides de l'économie.

C'est un produit d'excrétion. De même que l'hydrogène et le charbon, qui ont joué leur rôle dans l'organisme, s'échappent, surtout à l'état d'eau et d'acide carbonique, l'azote est éliminé du corps, principalement sous forme d'urée.

Pour la retirer de l'urine on concentre ce liquide au dixième, et on y ajoute après refroidissement un excès d'acide nitrique. Il se forme des cristaux bruns de nitrate d'urée : on les égoutte, on les exprime, puis on les redissout dans l'eau qu'on porte à l'ébullition avec du noir animal. On filtre, puis on concentre la liqueur, qui dépose des cristaux de nitrate d'urée.

Ce sel est dissous dans une proportion d'eau aussi faible que possible, et la liqueur est traitée par du carbonate de baryte ou par une solution concentrée de carbonate de potasse : l'urée est mise en liberté, et il se forme de l'azotate de baryte ou de potasse. On arrête l'addition du sel quand il ne se dégage plus d'acide carbonique, on évapore la liqueur à sec, et on épuise le résidu par l'alcool absolu, qui ne dissout que l'urée.

La méthode synthétique de M. Wohler consiste à préparer du cyanate d'ammoniaque : ce corps est isomérique de l'urée,

$$\text{Cyanate d'ammoniaque} = C^2\,Az\,O, Az\,H^4\,O.$$

Il se transforme spontanément en urée. Chauffez sur une plaque de tôle 28 p. de prussiate jaune et 14 p. de bioxyde de manganèse, réduits l'un et l'autre à l'état de poudre fine et très-secs, jusqu'à ce que ce mélange devienne pâteux. Épuisez avec de l'eau froide la masse refroidie et pulvérisée, et ajoutez à la liqueur 20 p. de sulfate d'ammoniaque. Évaporez la liqueur au bain-marie, et reprenez le résidu sec par de l'alcool bouillant; l'urée cristallise par l'évaporation spontanée de l'alcool.

M. Williamson a montré que si l'on chauffe faiblement de l'oxamide avec de l'oxyde de mercure il se forme de l'urée,

$$2\,HgO + C^4H^4Az^2O^4 = C^2H^4Az^2O^2 + C^2O^4 + Hg^2.$$

L'urée s'obtient encore dans diverses autres réactions, et notamment avec le cyanogène et l'eau, et avec certains dérivés de l'acide urique.

L'urée forme des prismes du système tétragonal, incolores, sans odeur et doués d'une saveur fraîche. Elle est soluble dans son poids d'eau à 15°, dans son poids d'alcool bouillant et dans

SUCRES.

324. L'étude des sucres se lie à l'étude des alcools polyatomiques, car nous avons vu qu'on pouvait envisager certains d'entre eux comme des alcools polyatomiques.

On donne le nom général de *sucres* à des corps qui ont la propriété de fermenter, c'est-à-dire de se dédoubler directement ou indirectement en divers produits dont les principaux sont l'alcool et l'acide carbonique.

Les fermentations exigent pour s'opérer la présence de certains végétaux ou animaux microscopiques, et d'après M. Pasteur les fermentations seraient des phénomènes corrélatifs du développement vital de ces êtres.

On peut les diviser en trois classes. La première renferme des sucres dans lesquels la proportion d'hydrogène est prédominante sur la quantité nécessaire pour faire de l'eau avec l'oxygène. Elle contient :

la *mannite*.....	$C^{12}H^{14}O^{12}$	extraite de la manne,
la *phycite*.....	$C^{12}H^{14}O^{12}$	retirée d'une algue, le *protococcus vulgaris*.
la *dulcite*.....	$C^{12}H^{14}O^{12}$	venant de Madagascar,
la *pinite*.....	$C^{12}H^{12}O^{10}$	retirée d'un pin de Californie,
la *quercite*.....	$C^{12}H^{12}O^{10}$	extraite des glands.

Ces corps ne fermentent pas au contact de la levûre de bière seule. En présence d'un ferment approprié et du carbonate de chaux ils fournissent de l'alcool, de l'acide carbonique et de l'hydrogène.

Les sucres de la seconde et de la troisième classe renferment l'hydrogène et l'oxygène dans le rapport où ils sont dans l'eau.

L'une comprend les glucoses, corps isomères dont la formule générale est

$$C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Parmi eux nous distinguerons :

la *glucose* ordinaire ou sucre de raisin, d'amidon,
la *lévulose*, qui associée à la glucose forme le sucre interverti,
la *maltose*, retirée du malt,
la *galactose*, qui s'obtient en traitant le sucre de lait ou les gommes par les acides étendus,
l'*eucalyne*, résultant de l'action de la mélitose sur la levûre de bière,
la *sorbine*, qui existe dans les baies de sorbier,

l'*inosite*, qui se trouve dans l'embryon des jeunes plantes et dans la chair,
la *lactose* ou *sucre de lait*.

La troisième classe de sucres renferme des corps dont la formule générale est $C^{12} H^{11} O^{11}$, et qui ont été nommés *saccharoses* par M. Berthelot. Elle contient, outre le sucre de cannes, trois espèces, nommées

la *mélitose*, exsudation de divers eucaliptus,
la *tréalose*, retirée d'une manne de Turquie,
la *mélézitose*, extraite d'une exsudation de mélèze.

Les sucres des deux premières classes ont été rangés par M. Berthelot parmi les alcools polyatomiques.

Les saccharoses sont, d'après ce chimiste, des éthers mixtes de deux glucoses. En effet le sucre de cannes, soumis à l'action de la levure de bière, se transforme, avant de subir la fermentation, en glucose ordinaire et en lévulose; il en est de même sous l'influence des acides étendus. Il y a fixation d'eau dans cette réaction :

$$\underbrace{C^{24} H^{22} O^{22}}_{\text{sucre de canne.}} + H^2 O^2 = \underbrace{C^{12} H^{12} O^{12}}_{\text{glucose.}} + \underbrace{C^{12} H^{12} O^{12}}_{\text{lévulose.}}.$$

Les acides dédoublent pareillement la mélitose en galactose et en eucalyne.

MANNITE.

$C^{12} H^{14} O^{12}$.

325. Ce corps existe tout formé dans une exsudation de plusieurs sortes de frênes (*fraxinus rotundifolia*, *fr. ornus*), appelée la *manne*, et il en forme la majeure partie.

Les champignons, les algues, le suc de la plupart des arbres fruitiers, de l'oignon, de l'asperge, du céleri, etc., en contiennent aussi. Pour le préparer, on dissout de la manne dans la moitié de son poids d'eau, on y ajoute un peu de blanc d'œuf, on fait bouillir, et on filtre. Il se dépose par le refroidissement des cristaux colorés, qu'on exprime et qu'on redissout dans l'eau chaude. On décolore la solution par le noir et on filtre bouillant. La liqueur cristallise par le refroidissement.

La mannite s'obtient artificiellement en faisant fermenter de la glucose avec du lait et de la craie. Il se forme de la mannite soluble et du lactate de chaux qui se précipite.

M. Linnemann l'a préparée aussi en faisant agir l'amalgame de sodium en présence de l'eau sur la lévulose,

$$H^2 + C^{12}H^{12}O^{12} = C^{12}H^{14}O^{12}.$$

La mannite cristallise en prismes du système rhombique, sa saveur est douce. Elle est très-soluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool et elle ne se dissout pas dans l'éther. Les solutions sont optiquement inactives.

La mannite fond vers 165°. Vers 200° elle fournit une certaine quantité d'une matière nommée la *mannitane*. Elle s'oxyde en présence du noir de platine, et elle donne alors un acide incristallisable nommé l'*acide mannitique*. L'acide azotique bouillant la change en acide saccharique et en acide oxalique.

La mannite forme des combinaisons diverses avec la chaux et d'autres oxydes. Elle s'unit aussi avec des sels, car si l'on verse un alcali dans du sulfate de cuivre mélangé de mannite, la liqueur bleuit et l'oxyde de cuivre n'est pas précipité.

La mannite ne fermente pas dans les conditions ordinaires. Elle fournit de la glucose à la longue dans certaines circonstances, et par suite elle est susceptible d'éprouver la fermentation alcoolique.

La mannite triturée avec un peu d'acide azotique se change en un corps insoluble dans l'eau, appelé la *nitromannite*,

$$\left.\begin{matrix}(C^{12}H^{8})^{VI}\\(AzO^{4})^{6}\end{matrix}\right\}O^{12},$$

que l'on peut considérer comme un éther de la mannite. Avec les acides organiques on obtient des éthers qui ne sont pas, proprement parler, des éthers de la mannite. Cette substance perd deux équivalents d'eau pour donner la mannitane, et c'est la mannitane qui réagit sur les acides,

$$\text{Mannitane.....}\quad \left.\begin{matrix}(C^{12}H^{8})^{VI}\\H^{4}\end{matrix}\right\}O^{10}.$$

Elle se comporte comme un alcool pentatomique :

$$\text{Mannitane dibutyrique.....}\quad \left.\begin{matrix}(C^{12}H^{8})^{VI}\\H^{2}(C^{8}H^{7}O^{2})^{2}\end{matrix}\right\}O^{12},$$

$$\text{Mannitane tétrabutyrique...}\quad \left.\begin{matrix}(C^{12}H^{8})^{VI}\\(C^{8}H^{7}O^{2})^{4}\end{matrix}\right\}O^{12}.$$

La mannitane se retire de ces éthers par la saponification au moyen d'une solution bouillante de baryte.

GLUCOSES.

$C^{12}H^{12}O^{12}$.

326. Ces composés peuvent être considérés comme des hydrates de carbone.

La glucose ordinaire est une matière cristallisée qui se trouve dans le miel, dans les figues et dans les fruits sucrés, mêlée à une autre glucose incristallisable. On l'a trouvée dans le foie, dans la plupart des liquides de l'économie; elle constitue le principe sucré de l'urine des diabétiques.

On l'obtient par le dédoublement de la salicine, du tannin et de diverses substances qu'on a nommées pour cette raison des *glucosides*.

La cellulose des végétaux, l'enveloppe des animaux inférieurs (*chitine et tunicine*), le principe glycogène du foie en fournissent par l'action de l'eau acidulée.

On la fabrique exclusivement par l'action de l'amidon ou de la fécule sur l'acide sulfurique étendu. On introduit dans des cuves en bois de l'eau ordinaire contenant 4 à 8 pour 100 d'acide sulfurique, et on porte ce liquide à l'ébullition au moyen d'un courant de vapeur d'eau surchauffée qui arrive dans le fond du vase par de petites ouvertures percées dans un tube en plomb. Avant que cette eau arrive à l'ébullition on y verse de l'amidon ou de la fécule délayée dans l'eau, et l'on continue l'ébullition tant qu'une petite quantité de ce liquide refroidi se colore en bleu ou en violet au contact de la solution d'iode.

L'acide sulfurique ne subit aucune altération pendant cette transformation. On le sature alors par la craie, on laisse éclaircir le liquide, on le décolore par un passage sur des filtres de noir animal, et on l'évapore jusqu'à 41° B. : la glucose cristallise en masses compactes. Souvent on se contente de l'évaporer à 30°, et on a un sirop connu sous le nom de *sirop de fécule*.

Le miel, traité par l'alcool concentré froid qui dissout le sucre incristallisable, fournit aussi de la glucose.

Les cristaux de glucose sont petits, opaques, mal définis. Ils sont représentés par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{12}, 2HO,$$

mais on peut les obtenir avec la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ par leur précipitation dans l'alcool concentré bouillant. Cette eau s'échappe aussi lorsqu'on chauffe la glucose vers 100°.

Elle est soluble à froid dans un poids d'eau un peu plus fort que le sien. L'alcool faible la dissout assez bien; elle est très-peu soluble dans l'alcool concentré froid, elle se dissout assez bien dans l'alcool bouillant. Sa solution dévie à droite le plan de polarisation de la lumière; ce pouvoir rotatoire diminue lentement à froid, et rapidement à la température d'ébullition.

La glucose chauffée vers 170° se comporte comme la mannite, car M. Gélis a reconnu qu'elle perd deux équivalents d'eau; le corps formé $C^{12}H^{10}O^{10}$, appelé la *glucosane*, reproduit la glucose par ébullition avec l'eau acide. La glucose chauffée plus fortement fournit des substances brunes. L'acide nitrique étendu bouilli avec de la glucose fournit de l'acide saccharique et de l'acide oxalique. L'acide nitrique fumant produit un corps très-explosible. L'acide chlorhydrique la brunit. L'acide sulfurique étendu donne un acide double (*sulfoglucique*). L'acide sulfurique concentré la charbonne.

La glucose chauffée à 100° avec de l'acide butyrique et d'autres acides perd de l'eau, et la glucosane formée réagit sur l'acide pour donner un éther,

Saccharide ou glucosane dibutyrique.... $\left.\begin{matrix}(C^{12}H^{6})^{VI}\\(C^{8}H^{7}O^{2})^{2}H\end{matrix}\right\}O^{10}$.

Ce corps et les autres *saccharides* se dédoublent, sous l'influence de l'ébullition avec de l'eau acide, en acide et en glucose.

La glucose s'unit au sel marin et donne trois composés cristallisés.

La glucose forme des combinaisons peu stables avec les bases alcalino terreuses et métalliques :

$$C^{12}H^{10}Ca^{2}O^{12},$$
$$C^{12}H^{11}BaO^{12}, \text{ etc.}$$

M. Peligot a montré que les solutions de ces glucosates se changent peu à peu en sels d'un acide spécial, l'acide *glucique*, dont la formule serait $C^{24}H^{18}O^{18}$.

L'altération de la glucose est beaucoup plus rapide si on chauffe ces solutions et surtout si l'on remplace ces bases par les alcalis. Lorsqu'on chauffe une solution de glucose avec une solution concentrée de potasse, la liqueur passe au jaune puis elle brunit fortement; suivant M. Peligot il se formerait de l'acide glucique et de l'acide mélassique. On tire parti de cette réaction pour reconnaître la glucose.

On utilise surtout à cet effet son pouvoir réducteur sur les sels de cuivre.

L'acétate de cuivre dissous est réduit à l'état de sous-oxyde jaune ou rouge par l'ébullition avec ce sucre.

Cette action, fort lente avec les sels de cuivre à acides minéraux, devient rapide et complète en présence des alcalis. Lorsqu'on ajoute de la glucose à une solution de sulfate de cuivre, ce sel n'est plus précipité par la potasse. Si l'on chauffe cette liqueur elle dépose du sous-oxyde de cuivre (*Trommer*).

La réaction est plus sensible avec les sels de cuivre à acides organiques, et l'on se sert, soit d'un mélange de sulfate de cuivre, de sel de Seignette et de soude (*M. Fehling*), soit d'une solution de tartrate de cuivre dans la potasse (*M. Barreswil*). La réduction commence à froid.

On peut encore reconnaître la glucose en versant dans le liquide sucré de l'azotate de bismuth puis un excès de potasse; si l'on chauffe on obtient un précipité noir de bismuth. La glucose réduit aussi les sels de mercure, d'argent et d'or.

Nous verrons à l'article où nous traiterons de l'analyse des urines diabétiques comment on opère le dosage de la glucose.

327. **Lévulose,** $C^{12}H^{12}O^{12}$. — On donne ce nom à une variété de glucose incristallisable qui existe dans plusieurs fruits. On l'obtient par l'ébullition de l'inuline avec l'eau, ou mieux on la retire du sucre de canne, par l'action des acides étendus.

Lorsqu'on traite une solution de sucre ordinaire par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique et qu'on porte le mélange à l'ébullition on constate que la liqueur, de dextrogyre qu'elle était, est devenue lévogyre : on dit que le sucre est interverti. L'explication de cet intervertissement est simple : cette solution lévogyre n'est pas un produit simple, c'est un mélange à poids égaux de glucose dextrogyre et de glucose lévogyre (*lévulose*), dont le pouvoir rotatoire est plus considérable que celui de la glucose dextrogyre (*M. Buignet*).

Pour démontrer ce fait, et pour extraire la lévulose du sucre interverti, on mélange la dissolution avec un excès de chaux éteinte : il se forme du lévulosate de chaux insoluble et du glucosate soluble. On sépare ce dernier par le filtre et on lave le lévulosate, puis on le décompose par l'acide oxalique. On sépare l'oxalate de chaux insoluble et on obtient une solution de lévulose. Ce corps est amorphe et fermentescible. Lorsqu'on le chauffe vers 180° il perd H^2O^2, et se change en une substance amorphe, nommée *lévulosane*.

328. **Galactose,** $C^{12}H^{12}O^{12}$. — Ce corps se produit lorsqu'on fait bouillir pendant deux à trois heures du sucre de lait avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique. La galactose est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; l'acide nitrique la transforme en acide mucique.

INOSITE.

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 2\,H^2O^2.$$

329. Cette substance existe dans plusieurs organes des animaux, dans certaines urines, et elle forme partie constituante du liquide dont les muscles sont imprégnés.

Pour la préparer avec des muscles on commence par en retirer la créatine, puis on en sépare l'acide inosique par la baryte. On ajoute alors au liquide une quantité d'acide sulfurique suffisante pour en précipiter toute la baryte, et on traite ce liquide par l'éther, qui dissout d'autres substances étrangères. La solution aqueuse est séparée et additionnée d'alcool jusqu'à ce qu'elle donne naissance à un précipité. Il se sépare d'abord des cristaux de sulfate de potasse, puis de beaux prismes d'inosite. Cette substance a une saveur sucrée, elle perd 2 (H^2O^2) à 100°. L'eau en dissout le sixième de son poids, elle est insoluble dans l'éther et dans l'alcool concentré.

L'inosite est inactive sur la lumière polarisée. Elle n'est pas changée en glucose par les acides dilués, elle ne réduit pas les sels de cuivre. Mélangée avec du lait et de la craie elle éprouve la fermentation lactique.

SACCHAROSES.

SUCRE ORDINAIRE.

$$C^{12}H^{11}O^{11}.$$

330. Ce corps existe dans un grand nombre de végétaux. On le retire presque exclusivement de la canne à sucre et de la betterave.

La canne, *arundo saccharifera*, renferme 17 à 20 pour 100 de sucre. Pour l'en extraire on écrase la canne, puis on exprime le jus qui est nommé le *vesou*. Ce suc représente 60 à 65 pour 100 du poids de la canne; il s'altérerait rapidement à l'air si l'on ne se hâtait pas de le porter à 70° avec une petite quantité de chaux (*défécation*). Le jus se recouvre d'écume, et dépose diverses matières

albuminoïdes ou autres, précipitées par la chaux. On le décante dans d'autres chaudières, où il est évaporé rapidement. Le sucre cristallise. On évapore l'eau mère tant qu'elle fournit des cristaux : le liquide brun restant est la mélasse. Le sucre ainsi obtenu est jaune (*cassonade*), il est raffiné sur les lieux de consommation.

La betterave la plus riche en sucre est celle de Silésie, à collet rouge. Elle renferme environ 10 pour 100 de sucre.

La betterave lavée est réduite en pulpe par une râpe mue à la vapeur. La pulpe énergiquement comprimée fournit près de 80 pour 100 de jus.

Ce jus est porté aussitôt à la température de 70° avec de la chaux. Cette opération, que nous avons nommée défécation, a pour but de coaguler l'albumine par la chaleur, et de précipiter à l'état de sels calcaires insolubles divers acides contenus dans le jus (*pectique, malique*, etc.). On décante le liquide, on le filtre sur du noir animal, on l'évapore jusqu'à 30° ou 31° Baumé, puis on le passe une seconde fois dans des colonnes de noir, et on le cuit jusqu'à ce qu'il marque 33°. Comme la chaleur et l'action de l'air brunissent ce sirop et changent le sucre cristallisable en mélasse, on opère aujourd'hui la cuite dans le vide. Le liquide est alors porté dans les formes, c'est-à-dire dans des cônes en terre ou en zinc dont la pointe est bouchée par un tampon de bois. La cristallisation a lieu, mais comme, malgré toutes les précautions, il s'est formé du sucre incristallisable, on égoutte les pains en enlevant le tampon, et on les lave avec une solution de sucre pur saturée, qu'on appelle la *clairce*, qui entraîne les liquides bruns.

Ces liquides soumis à la cuisson donnent des cristaux moins blancs. Aujourd'hui on les purifie en les soumettant à une rotation extrêmement rapide dans des boîtes (*toupies*) dont les parois sont des toiles métalliques ; sous l'influence de la force centrifuge la mélasse s'échappe au dehors, et le sucre est blanchi presque complétement.

Les dernières mélasses servent à faire de l'alcool. Les cassonnades de canne et les sucres de betterave qui ne sont pas complétement blancs sont raffinés. Cette opération consiste en une dissolution dans l'eau et en une clarification qui se fait en portant le sucre dissous à l'ébullition au contact de sang de bœuf. On décolore les liqueurs au noir, on les cuit dans le vide, on les clairce, et enfin on passe à la toupie les derniers produits.

Le sucre cristallise en beaux prismes du système klinorhom-

bique, qu'on obtient en cuisant lentement un jus sucré dans une étuve : c'est le sucre *candi*. Le sucre ordinaire est en cristaux très-petits, parce qu'on l'a fait cristalliser très-rapidement.

L'eau froide dissout trois fois son poids de sucre, l'eau chaude le dissout en toutes proportions, et donne une matière sirupeuse. L'alcool absolu et l'éther ne le dissolvent pas à froid, l'alcool étendu en dissout d'autant plus qu'il est plus aqueux. Ces solutions sont dextrogyres.

Le sucre fond vers 160° et donne un liquide qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse, nommée le *sucre d'orge*, qui s'opacifie peu à peu à la longue en cristallisant.

Le sucre chauffé à quelques degrés au-dessus de ce point se transforme en glucose et en lévulosane :

$$C^{24}H^{22}O^{22} = C^{12}H^{12}O^{12} + \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{lévulosane.}}.$$

Vers 190° le sucre perd de l'eau, brunit, et donne finalement une matière brune que chacun connaît sous le nom de *caramel*. D'après M. Gélis il se formerait trois produits de déshydratation (*caramélane*, *caramélène*, *caraméline*). A une température de 230° à 250°, le sucre se décompose en oxyde de carbone, acide carbonique, carbures d'hydrogène et divers produits empyreumatiques.

Le sucre se transforme, lentement à froid, rapidement à chaud, au contact des acides dilués, en sucre interverti. Une ébullition longtemps prolongée brunit la solution et donne des produits ulmiques. En présence du bioxyde de manganèse ou du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique il fournit de l'acide formique. L'acide azotique concentré le transforme en acide oxalique.

Le sucre réagit sur l'eau de baryte, l'eau de chaux, et donne divers composés appelés *sucrates*.

Les solutions de ces sucrates sont décomposées par l'acide carbonique : le sucre est régénéré. M. Rousseau a tiré parti de cette propriété dans la fabrication du sucre.

On connaît aussi un sucrate de plomb, qui a pour formule

$$C^{24}H^{18}Pb^{4}O^{22}.$$

M. Peligot, à qui l'on doit l'étude de la plupart de ces composés, a obtenu également une combinaison de sucre et de sel : c'est un corps déliquescent.

Le sucre ne noircit pas sous l'influence des solutions alcalines ; il est attaqué par les alcalis fondus, et il donne de l'acide acétique et de l'acide propionique. Il ne fermente pas immédiatement au contact de la levure de bière.

Le sucre ordinaire se distingue facilement de la glucose. 1° Il ne réduit pas la liqueur de Fehling (326). 2° Il ne brunit pas en présence des alcalis. Sous l'influence des acides dilués, des ferments, son pouvoir rotatoire change de signe : de dextrogyre il devient lévogyre (327).

Supposons que l'on ait à doser le sucre ordinaire et la glucose dans un mélange. On peut opérer soit par les solutions de cuivre, soit au moyen du saccharimètre de Soleil. Nous reviendrons sur ce sujet à l'analyse des urines. Disons seulement ici que l'opération par la liqueur de Fehling est très-simple. On commence par faire un dosage de la glucose. Ceci fait, on intervertit le sucre dans une partie de liquide en le faisant bouillir avec quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on fait l'essai de cette liqueur avec la solution de cuivre. La différence entre la quantité de glucose fournie par ce second essai et le poids de glucose fourni par le premier fait connaître la quantité de glucose correspondant au sucre de canne.

SUCRE DE LAIT OU LACTOSE.

$$C^{24}H^{22}O^{22} + H^2O^2.$$

331. Pour le préparer on précipite le caséum par de l'acide sulfurique étendu, on sépare le dépôt par le filtre, et on évapore la liqueur. Il se dépose des cristaux qu'on purifie par un redissolution et un traitement au noir.

On fabrique en Suisse beaucoup d'acide lactique en évaporant le petit-lait qui reste après la séparation du fromage.

Ce sucre est en prismes durs, croquant sous la dent, appartenant au système rhombique. Il est insoluble dans l'éther et dans l'alcool. Il faut 2 p. d'eau bouillante et 3 fois plus d'eau froide pour en dissoudre 1 p. Ces solutions sont dextrogyres. Vers 140° il perd H^2O^2, il brunit de 160° à 180°.

Chauffé avec de l'acide azotique, il fournit de l'acide mucique : ce qui le différencie des autres sucres. En présence de l'acide sulfurique étendu il perd H^2O^2 et il forme de la galactose. Il réduit la liqueur cupro-potassique. Le poids du sous-oxyde réduit est les 7/10 de celui qui est réduit par le même poids de glucose. Il fermente à la longue s'il est soumis à l'influence

d'une grande quantité de levûre de bière. Il éprouve la fermentation lactique (320) en présence du lait aigri et de la craie.

GLUCOSIDES.

332. On donne ce nom à divers corps qui ont la propriété de se dédoubler, par fixation d'eau, en divers produits, parmi lesquels est la glucose ou une matière sucrée. Ce dédoublement s'opère, soit sous l'influence des acides ou des bases, soit par l'action de certains ferments connus. Nous citerons,

la *salicine*.....	$C^{26}H^{18}O^{14}$	retirée	de l'écorce de saule,
l'*amygdaline*...	$C^{40}H^{27}AzO^{22}$	»	des amandes amères,
l'*orcine*.....	$C^{14}H^{8}O^{4}$	»	des lichens orsella, etc.,
le *tannin*.....	$C^{54}H^{22}O^{34}$	»	de l'écorce de chêne,
la *phlorizine*....	$C^{42}H^{22}O^{20}$	»	de l'écorce de pommier, poirier, cerisier,
la *populine*.....	$C^{40}H^{22}O^{16}$	»	des feuilles du tremble.
l'*arbutine*.....	$C^{36}H^{22}O^{20}$	»	des feuilles de busserolle,
la *convolvuline*.	$C^{62}H^{50}O^{32}$	»	des convoloulus orizabensis et schiedeanus,

la *jalappine* retirée des convolvulus orizabensis et scammonia,

la *saponine*, poudre blanche amorphe dont la solution est très-mousseuse, et dont la poudre est sternutatoire,

la *daphnine*, $C^{62}H^{34}O^{38}$, principe cristallisé du daphne mezereum et du daphne alpina,

la *fraxine*, $C^{54}H^{30}O^{34}$, matière cristallisée retirée de l'écorce du frêne (*fraxinus excelsior*),

la *cyclamine* retirée des tubercules du cyclamen europæum,

l'*acide caincique*, retiré de la racine de cainca, qui cristallise en petites aiguilles solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau,

la *quinovine*, $C^{60}H^{18}O^{16}$, matière résineuse amère soluble dans l'alcool qui existe dans l'écorce de quina nova et des autres quinquinas ordinaires,

la *solanine*, $C^{86}H^{71}AzO^{32}$, alcaloïde étudié antérieurement,

l'*esculine*, $C^{12}H^{24}O^{26}$, extrait de l'écorce du marronnier d'Inde,

le *quercitrin*, $C^{58}H^{30}O^{34}$, de l'écorce du chêne jaune (*quercus tinctoria*).

Salicine. Pour obtenir ce glucoside on épuise l'écorce du saule par l'eau bouillante, on concentre la liqueur, et on la met en digestion avec de la litharge ou de la chaux, qui précipitent diverses substances étrangères. La liqueur est alors filtrée, traitée par l'acide sulfurique pour précipiter la chaux ou l'oxyde de plomb, et évaporée à consistance de sirop. La salicine cristallise

à la longue; on la purifie par l'action du noir et par une nouvelle cristallisation.

Ce corps cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 120°, insolubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et dans l'eau; ces solutions sont lévogyres et très-amères. On l'emploie comme fébrifuge mais il est sans efficacité contre les fièvres intermittentes bien caractérisées. Il a pour caractère distinctif de prendre une teinte rouge avec l'acide sulfurique.

Sous l'influence de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus, ou encore de l'émulsine, la salicine se dédouble à froid :

$$C^{26}H^{18}O^{14} + H^2O^2 = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^8O^4}_{\text{saligénine.}}.$$

Elle s'oxyde au contact de l'acide nitrique froid et donne une matière appelée l'*hélicine*, $C^{26}H^{16}O^{14}$.

Lorsqu'on la traite par les réactifs oxydants elle donne naissance à une odeur qui est celle de l'essence de la reine des prés (*spiræa ulmaria*). Ce corps se produit notamment lorsqu'on traite la salicine par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

Cette essence est connue sous le nom d'*hydrure de salicyle*. Sa formule est celle de l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$, mais elle n'en a pas les propriétés : c'est un liquide aromatique, bouillant à 196°. Il a la propriété de s'oxyder pour donner naissance à un acide, nommé l'acide salicylique $C^{14}H^6O^6$. La salicine, traitée par la potasse en fusion, fournit de l'oxalate et du salicylate alcalin.

M. Cahours, dans un remarquable travail, a montré que l'essence de *Gaultheria procumbens*, bruyère de la Nouvelle-Jersey, renferme, outre un isomère de l'essence de térébenthine, un liquide suave, bouillant à 222°, qui est l'éther salicylique de l'esprit de bois, car il se dédouble au contact des alcalis en esprit de bois et en acide salicylique, et on peut le produire artificiellement en traitant l'esprit de bois par un mélange d'acide salicylique et d'acide sulfurique.

TANNINS.

333. On connaît sous ce nom des principes divers existant dans les végétaux, caractérisés par les deux propriétés suivantes :

1° Ils donnent avec les sels de peroxyde de fer une coloration noire tirant sur le *bleu* ou sur le *vert* (*encre*).

2° Ils précipitent les solutions des matières albuminoïdes et en particulier celles de gélatine.

Les principaux sont :

le tannin du chêne $C^{54}H^{22}O^{34}$,
» cachou (*catéchine ou acide catéchique*),
» quinquina (*acide quinotannique*),
» café (*acide café tannique*),
» bois jaune (*acide morintannique*).

Pour préparer le tannin du chêne on opère d'ordinaire sur les noix de galles qui en renferment beaucoup plus que l'écorce. On les concasse, et on les soumet, dans un appareil à déplacement, à l'action de l'éther sulfurique du commerce, qui est aqueux. On remplace avec avantage l'éther ordinaire par un mélange de : 600 gr. éther pur, 30 gr. alcool à 90° et 10 gr. eau distillée pour 100 gr. de noix de galle. Le lendemain la carafe renferme deux couches : celle qui est au-dessus est de l'éther fort peu chargé de tannin, la couche inférieure est une solution de tannin dans l'eau, très-chargée de tannin.

On sépare cette dernière couche et on l'évapore à l'étuve dans des assiettes. Il reste une matière amorphe, spongieuse, très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, à peine soluble dans l'éther. Ce liquide est très-astringent, légèrement acide.

La solution du tannin précipite en blanc l'émétique, elle donne une coloration noire tirant sur le bleu avec les sels de peroxyde de fer.

Elle précipite les solutions des alcaloïdes.

Elle coagule le sang.

Elle donne avec la gélatine dissoute un précipité volumineux soluble à chaud dans un excès de gélatine.

Le tannin forme avec la peau fraîche une combinaison imputrescible qui constitue le cuir. L'art du tanneur consiste dans l'action de l'écorce de chêne sur les peaux épilées.

Le tannin dissous s'altère peu à peu en se recouvrant de moisissures. Il se dégage de l'acide carbonique, et il se forme un acide, nommé l'acide *gallique*. Cette transformation n'a pas lieu sans le contact de l'air. L'air seul ne suffit pas, il faut en outre qu'un mycélium de mucédinée soit amené par l'air ou de toute autre façon dans la liqueur. Cette transformation est donc, comme la fermentation alcoolique, un phénomène corrélatif du développement vital d'un être organisé. Lorsqu'on fait bouillir du tannin avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhy-

drique ou sulfurique, il se dédouble en glucose et en acide gallique d'après l'égalité suivante :

$$C^{54}H^{22}O^{34} + 4(H^2O^2) = \underbrace{3(C^{14}H^6O^{10})}_{\text{acide gallique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{10}}_{\text{glucose.}}.$$

L'acide gallique cristallise par le refroidissement de la liqueur. On le purifie par des dissolutions en présence du noir animal et par des cristallisations.

L'acide gallique, $C^{14}H^6O^{10}$, cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans trois parties d'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Cette solution s'altère à la longue dans l'air : de l'acide carbonique se dégage, la liqueur brunit; les alcalis activent cette altération.

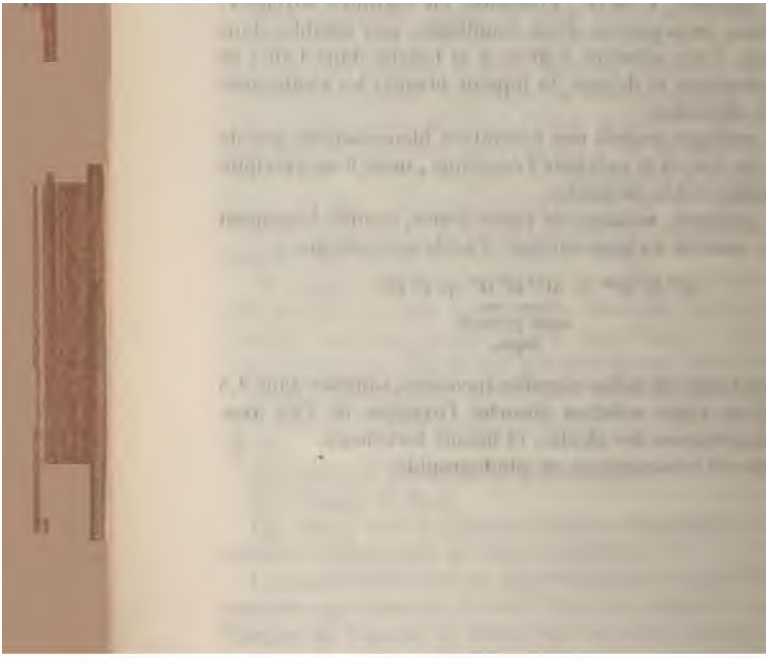
L'acide gallique produit une coloration bleue dans les sels de peroxyde de fer, et il précipite l'émétique, mais il ne précipite pas la gélatine et les alcaloïdes.

L'acide gallique, mélangé de pierre ponce, chauffé lentement vers 210°, produit un beau sublimé d'acide pyrogallique :

$$C^{14}H^6H^{10} = \underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{acide pyrogallique.}} + C^2O^4.$$

Ce corps forme de belles aiguilles incolores, solubles dans 2,5 parties d'eau. Cette solution absorbe l'oxygène de l'air avec énergie en présence des alcalis, et brunit fortement.

Cet acide est très-employé en photographie.



CHIMIE BIOLOGIQUE.

334. M. Dumas, dans une remarquable leçon faite, à la faculté de médecine de Paris, au nom de M. Boussingault et au sien, sur la statique chimique des êtres organisés, a dit :

« C'est dans le règne végétal que réside le grand laboratoire de la vie organique; c'est là que les matières végétales et animales se forment, et elles s'y forment aux dépens de l'air; des végétaux, ces matières passent toutes formées dans les animaux herbivores qui en détruisent une partie et qui accumulent le reste dans leurs tissus; des animaux herbivores, elles passent toutes formées dans les animaux carnivores, qui en détruisent ou en conservent selon leurs besoins; enfin, pendant la vie de ces animaux ou après leur mort, ces matières organiques, à mesure qu'elles se détruisent, retournent à l'atmosphère d'où elles proviennent. Ainsi se ferme ce cercle mystérieux de la vie organique à la surface du globe. L'air contient ou engendre des produits oxydés, acide carbonique, eau, acide azotique, oxyde d'ammonium. Les plantes, véritables appareils réducteurs, s'emparent de leurs radicaux, carbone, hydrogène, azote. Avec ces radicaux elles façonnent toutes les matières organiques ou organisables qu'elles cèdent aux animaux. Ceux-ci, à leur tour, véritables appareils de combustion, reproduisent à leur aide l'acide carbonique, l'eau, l'oxyde d'ammonium, et l'acide azotique, qui retournent à l'air pour reproduire de nouveau et dans l'immensité des siècles les mêmes phénomènes.

« Et si l'on ajoute à ce tableau, déjà si frappant par sa simplicité et sa grandeur, le rôle incontesté de la lumière solaire, qui seule à le pouvoir de mettre en mouvement cet immense appareil, cet appareil inimité jusqu'ici, que le règne végétal constitue, et où vient s'accomplir la réduction des produits oxydés de l'air, on sera frappé du sens de ces paroles de Lavoisier :

« L'organisation, le sentiment, le mouvement spontané, la « vie, n'existent qu'à la surface de la terre et dans les lieux « exposés à la lumière. On dirait que la fable du flambeau de « Prométhée était l'expression d'une vérité philosophique qui

« n'avait point échappé aux anciens. Sans la lumière la nature « était sans vie, elle était morte et inanimée : un Dieu bienfai- « sant, en apportant la lumière, a répandu sur la surface de la « terre l'organisation, le sentiment et la pensée.

« Ces paroles sont aussi vraies qu'elles sont belles. Si le sentiment et la pensée, si les plus nobles facultés de l'âme et de l'intelligence ont besoin, pour se manifester, d'une enveloppe matérielle, ce sont les plantes qui sont chargées d'en ourdir la trame avec les éléments qu'elles empruntent à l'air, et sous l'influence de la lumière que le soleil, où en est la source inépuisable, verse constamment et par torrents à la surface du globe. L'atmosphère constitue donc le chaînon mystérieux qui lie le règne végétal au règne animal. »

Nous avons tenu à placer au début de la chimie biologique, dont il nous reste à parler, les grandes idées et les belles paroles de M. Dumas, parce qu'elles résument tous les phénomènes que nous avons à étudier.

L'air est indispensable à tous les êtres organisés, végétaux et animaux. Homberg avait annoncé au dix-huitième siècle que la graine germe dans le vide. Théodore de Saussure, W. Edwards, Collin ont démenti cette assertion, et démontré que la graine consomme de l'oxygène, absorbe une petite quantité d'azote et dégage de l'acide carbonique. Reaumur a montré que l'embryon ne se développe jamais dans l'œuf lorsqu'on l'a séquestré du contact de l'air par un vernis imperméable, et Viborg, Schwann, etc., ont établi que le germe périt dans l'œuf plongé dans un gaz ne contenant pas d'oxygène. Enfin, il est parfaitement constaté que le fœtus puise de l'oxygène dans le sang de sa mère.

Ainsi, le végétal et l'animal se comportent au début de leur existence d'une façon identique. Suivons-les maintenant dans la nouvelle période de leur existence qui se passe au milieu de l'air ou de l'eau aérée.

CHIMIE VÉGÉTALE.

335. Au moment où la tigelle du végétal sort de la terre, les phénomènes vitaux éprouvent une modification profonde.

Le végétal décompose l'acide carbonique, l'eau et certains composés azotés, et s'accroit en fixant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et une certaine quantité d'oxygène, et il restitue à l'air la majeure partie de l'oxygène qui entrait dans l'acide carbonique, dans l'eau et dans les composés azotés.

Prouvons qu'il en est ainsi. Bonnet a observé dans le siècle dernier que des feuilles exposées au soleil dans de l'eau aérée dégagent un gaz, Priestley montra que ce gaz est de l'oxygène, Sennebier établit que cet oxygène provient de l'acide carbonique, de Saussure vérifia ces faits et fit voir que cette décomposition du gaz carbonique n'a pas lieu dans l'obscurité, et que les parties vertes seules sont aptes à la réaliser.

Placez quelques feuilles dans un ballon plein d'eau contenant de l'acide carbonique (par exemple, dans de l'eau ordinaire mêlée d'eau de Seltz), retournez ce vase dans un verre et exposez-le à la lumière solaire après l'avoir recouvert, si le soleil est très-chaud, par une feuille de papier transparent : vous verrez bientôt des bulles de gaz naître sur les feuilles, petites comme des pointes d'épingles, grossir, se réunir et monter dans la partie supérieure du ballon. Transvasez ce gaz dans une éprouvette : vous lui trouverez les propriétés de l'oxygène.

Remplacez ce ballon par un vase opaque, ou laissez-le à l'abri de la lumière : l'acide carbonique sera tout à fait inaltéré.

Où les plantes trouvent-elles cet acide carbonique ? Dans l'air, surtout. M. Boussingault, pour le démontrer, a enfermé sous une cloche des pois semés dans du sable calciné, il les a arrosés avec de l'eau distillée pure, et il y a fait passer de l'air : les pois se sont développés et ont donné des fleurs et des fruits. Or la substance de ces pois contenait du carbone, de l'hydrogène, de l'azote en quantité beaucoup plus grande que la graine, et par conséquent ces matières avaient été prises à l'air et à l'eau. D'ailleurs, si l'on fait passer l'air à travers une solution alcaline avant de retourner à l'atmosphère, cette liqueur ne fixe pas d'acide carbonique, ce qui prouve que le gaz carbonique exis-

tant toujours dans l'atmosphère a été enlevé par la plante. Le végétal puise également de l'acide carbonique dans l'eau qui passe du sol dans ses racines.

L'expérience remarquable que nous venons de citer prouve aussi que les plantes absorbent de l'hydrogène. Les végétaux peuvent décomposer l'eau; en effet, Collin et W. Edwards ont prouvé que les tiges du *polygonum tinctorium* immergées, que certains champignons exhalent de l'hydrogène. D'autre part, M. Payen a établi que l'hydrogène prédomine dans les parties ligneuses des végétaux sur l'oxygène, et enfin beaucoup de substances élaborées par les végétaux, les huiles, les essences sont très-riches en hydrogène. En un mot, l'oxygène contenu dans le végétal serait insuffisant à brûler, à transformer en eau la totalité de l'hydrogène qu'il renferme, et par conséquent il faut admettre que l'eau est décomposable par les végétaux. Les conditions où cette décomposition a lieu ne sont pas encore parfaitement déterminées.

L'expérience de M. Boussingault prouve aussi, comme l'avait annoncé Ingenhousz, que l'air cède de l'azote à la plante; mais d'où vient cet azote? est-il pris par le végétal dans l'azote libre de l'atmosphère, ou provient-il de l'acide azotique, de l'ammoniaque, en un mot des composés azotés qui existent dans l'air?

M. Boussingault a établi que si certaines familles de plantes, les légumineuses notamment, prennent à l'air une grande quantité d'azote, lui empruntent même de l'azote libre, d'autres, les céréales par exemple, puisent l'azote surtout dans le sol; car, en faisant végéter du trèfle et du froment dans du sable calciné en présence de l'air privé de composés azotés, et de l'eau distillée, il a vu que le trèfle fixe du carbone, de l'hydrogène de l'eau et de l'azote, tandis que le blé ne paraît puiser dans l'air que du carbone et de l'eau.

L'azote qui est dans l'air à l'état d'azotate d'ammoniaque est absorbé par tous les végétaux, car l'expérience directe a montré que les sels ammoniacaux, que le nitrate d'ammoniaque notamment, constituent un engrais excellent, et par conséquent ce nitrate a perdu son oxygène, s'est réduit dans le végétal. Or on sait que l'urée et les matières animales, c'est-à-dire les engrais naturels se transforment en composés ammoniacaux dès qu'ils sont abandonnés à l'air; par suite, pour obtenir une bonne récolte, même avec les plantes qui fixent l'azote de l'air, il est indispensable d'employer des engrais qui, d'ailleurs, fournissent non-seulement de l'azote facilement assimilable, mais qui, de plus,

donnent à la plante des composés organiques solubles, et des matières minérales nécessaires au développement et à l'accroissement du végétal : on trouve en effet dans la cendre des végétaux de la potasse, de la chaux, des chlorures, des sulfates, des phosphates, etc.

Avec ces quatre éléments, la nature forme un nombre infini de composés par des méthodes mystérieuses dont nous n'avons pas la clef, mais dont les recherches synthétiques nous donnent une idée. Ainsi, avec l'oxyde de carbone et l'eau, M. Berthelot remonte à l'acide formique ; avec l'acide formique il obtient l'alcool et par suite l'acide acétique. M. Pasteur a fait voir que la glycérine, un des principes des corps gras, se produit dans la fermentation ; qu'un acide complexe, l'acide succinique, prend naissance dans les mêmes circonstances. Quoi qu'il en soit, nous sommes très-loin de savoir produire les milliers de substances que la nature forme à la température ordinaire avec quatre éléments. Et quelle simplicité on remarque dans la production de ces corps. En combinant 12 équivalents de carbone à 10 équivalents d'eau elle forme, soit le principe des bois, la cellulose, soit le principe de la pomme de terre, la fécule. En unissant cinq équivalents de carbone à 4 équivalents d'hydrogène elle produit dans l'orange et dans le pin deux essences bien différentes par leurs caractères. En associant les quatre éléments elle donne naissance aux matières les plus diverses, aux aliments le blé, comme aux poisons la strychnine, et souvent ces produits si opposés se trouvent, côte à côte, dans le même organe.

Ainsi, le végétal est un être qui décompose de l'acide carbonique, de l'eau et des composés azotés, qui forme sa substance avec le carbone l'hydrogène, l'azote et une partie de l'oxygène de ces matières, et qui exhale de l'oxygène : par conséquent on ne peut rien dire de plus juste que d'appeler les végétaux des appareils de *réduction*. On va généralement plus loin que cela, et on va peut-être trop loin alors, car on considère ce phénomène de décomposition comme l'acte respiratoire des végétaux. S'il en est ainsi, cet acte n'est pas général, car nous avons établi que l'embryon se développe dans le sol d'une façon inverse *en absorbant de l'oxygène et en dégageant de l'acide carbonique* ; que les parties vertes seules produisent de l'acide carbonique, et que cette respiration n'a lieu qu'à la lumière ; de Saussure a prouvé que dans l'obscurité *les plantes absorbent de l'oxygène et exhalent de l'acide carbonique*. Ajoutons que les fleurs et les parties végétales non colorées en vert, que les bourgeons qui se

développent produisent une exhalaison d'acide carbonique, et que pendant la germination, le développement des bourgeons et surtout la floraison, il y a un dégagement de chaleur sensible.

En conséquence, il se produit dans les végétaux des combustions nombreuses, incontestées, et comme nous allons montrer que la respiration animale est une combustion, nous devons en conclure que les végétaux et les animaux se comportent dans beaucoup de circonstances au moins, d'une façon analogue. Divers expérimentateurs, et surtout Dutrochet et Garreau, vont plus loin, et ils disent que le végétal et l'animal respirent d'une façon identique, et, d'après eux, *tous les êtres vivants absorbent de l'oxygène dans l'acte respiratoire et exhalent de l'acide carbonique.*

Les expériences de Garreau surtout méritent d'être connues. Il plaçait des rameaux détachés ou fixés à la plante dans des vases fermés remplis d'air et exposés à la lumière diffuse. Le volume de l'air était connu; on déterminait à l'aide d'une disposition spéciale l'oxygène absorbé, et on enlevait l'acide carbonique produit en plaçant une liqueur alcaline de poids connu dans l'appareil, de sorte qu'on pouvait apprécier les variations de ces gaz.

Dans toutes ses expériences, Garreau annonce avoir constaté *à l'ombre et au soleil* une absorption d'oxygène, et une production d'acide carbonique, mais la quantité de gaz carbonique recueillie ne représente pas à beaucoup près l'acide carbonique réellement exhalé du végétal, parce que la plus grande partie est réduite au moment de l'exhalation. Il résulterait de ces faits que dans tous les êtres vivants il se produit un même phénomène, l'acte respiratoire, qui consiste en une consommation d'oxygène et une expiration d'acide carbonique. Ce phénomène est suivi d'un autre chez les végétaux et les animaux, qui est l'assimilation ou la nutrition, et c'est ici que s'établit une différence, une opposition complète dans les deux règnes : le végétal se développe, s'accroît en *réduisant*, sous l'influence de la chaleur et de la lumière solaire, l'acide carbonique, l'eau, l'acide azotique, en accumulant le carbone, l'hydrogène et l'azote, et en exhalant de l'oxygène. L'animal, au contraire, forme sa substance avec celle des végétaux; il brûle cette substance avec l'oxygène exhalé dans l'air par eux, il ramène les produits complexes, élaborés dans le règne végétal, à l'état d'acide carbonique, d'eau, et d'ammoniaque; de telle sorte qu'il rend aux

plantes leurs aliments, et qu'il restitue la chaleur qui a été consommée dans l'acte de la nutrition des végétaux.

SUBSTANCES ORGANISÉES.

Parmi les milliers de substances élaborées par les végétaux, il en est quelques-unes qui ne sont ni cristallisées ni volatiles, et qui, par conséquent, n'ont pas trouvé place parmi les espèces chimiques dont nous avons fait l'étude. Ces matières participent, pour ainsi dire, à la vie, et elles ont une certaine structure. Dès lors elles ne se ressemblent pas dans toutes leurs parties, et elles ont un volume à peu près déterminé ; plusieurs s'accroissent par leur intérieur, comme l'amidon.

On les désigne sous le nom de substances organisées, réservant le nom de substances organiques aux corps définis que nous avons étudiés dans la chimie organique. Ces matières jouent un rôle considérable dans le règne végétal parce qu'elles forment la trame du tissu des végétaux, comme la cellulose, ou qu'elles se rencontrent dans la plupart de ces tissus, comme l'amidon, la fécule et la gomme.

CELLULOSE.

336. Lorsqu'on examine au microscope un végétal très-jeune, on voit qu'il est formé de cellules et de vaisseaux minces et diaphanes, remplis de sucs divers. La matière constitutrice de ces tissus est appelée *cellulose*. La moelle de sureau, le coton, le papier, les vieux linges en sont presque exclusivement formés.

C'est un hydrate de carbone; la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$ lui est attribuée d'ordinaire, mais toute autre formule multiple est aussi vraisemblable. Cette formule représente simplement le rapport entre les trois éléments.

Pour obtenir la cellulose pure on traite le coton, le linge, etc., par des solutions alcalines étendues, on les lave, on les soumet à l'action de l'eau chlorée faible, enfin on épuise sur ces corps l'action des divers dissolvants, eau, alcool, éther, acide acétique.

Cette matière est solide, amorphe, insoluble. Elle se détruit au rouge en donnant du charbon et de nombreux gaz ou liquides qui distillent. Broyée avec de l'acide sulfurique monohydraté, elle donne sans se colorer un liquide visqueux, qui renferme d'abord une matière insoluble douée de la propriété caractéristique de l'amidon : elle se colore en bleu par l'iode. Si l'on con-

tinue l'action de l'acide, tout se dissout et on obtient les produits que donne l'amidon au contact de l'acide sulfurique, c'est-à-dire la dextrine et la glucose. Pour isoler ce dernier corps, il suffit de saturer l'acide par la craie et d'évaporer la liqueur.

L'acide chlorhydrique concentré agit de la même manière.

Si l'on trempe un instant du papier dans de l'acide sulfurique renfermant la moitié de son volume d'eau, et qu'on le lave avec soin, il acquiert la résistance du parchemin. Le papier ainsi préparé est fréquemment employé dans les expériences de dialyse.

337. **Coton-poudre.** — On immerge pendant deux à cinq minutes du coton dans l'acide azotique fumant, ou mieux dans un mélange de 1 volume d'acide azotique (1,5 de densité) et de 2 volumes d'acide sulfurique concentré, on lave le produit et on le dessèche à une basse température.

C'est M. Schœnbein qui a découvert le fulmicoton. Pelouze constata presque à la même époque que le papier se convertit sous l'influence de l'acide nitrique en une substance explosive.

Le coton ne change pas d'aspect, il est plus rugueux. Il brûle sans laisser de résidu lorsqu'il a été bien préparé. La température d'inflammation varie de 100° à 180°, suivant le mode de préparation. Dans certains cas il s'altère à la longue. On donne au fulmicoton le nom de *pyroxyle*; c'est de la cellulose nitrée ou plutôt un mélange de celluloses nitrées, c'est-à-dire de divers corps dans lesquels l'hydrogène est remplacé par une quantité équivalente de vapeur nitreuse. Le pyroxyle régénère la cellulose au contact du protochlorure de fer. Si l'on considère la cellulose comme une sorte d'alcool, il serait un éther nitrique de cet alcool.

Le pyroxyle a sur la poudre l'avantage de se préparer plus facilement, de ne pas redouter l'humidité, mais son prix est relativement plus élevé, et son pouvoir brisant rend son emploi dangereux.

On donne le nom de *collodion* à une variété de coton-poudre préparée en plongeant le coton pendant une dizaine de minutes dans un mélange de 4 p. salpêtre, 3 p. acide sulfurique et 3 p. d'acide nitrique concentré, et en le lavant ensuite avec beaucoup de soin.

Cette variété de pyroxyle se dissout facilement dans un mélange de 4 p. d'éther et de 1 p. d'alcool, et cette solution abandonnée à l'air en couches minces forme une pellicule transparente et imperméable. Ce collodion est très-employé en photographie.

La cellulose est attaquée par le chlorure de chaux et le chlore ; aussi l'emploi de l'eau de Javel et du chlore à doses fortes est-il une cause de détérioration rapide du linge.

M. Schweitzer a établi que le coton, le papier, etc., se dissolvent très-facilement dans le réactif ammonio-cuprique, c'est-à-dire dans la liqueur bleue obtenue par l'action de l'ammoniaque et de l'air sur le cuivre (211).

M. Frémy a constaté d'autre part que la moelle, que les fibres ligneuses, que le tissu des champignons ne se dissolvent dans ce réactif qu'après avoir subi l'action de l'eau bouillante pendant plusieurs heures, et, par suite, il a distingué plusieurs variétés de cellulose.

M. Peligot a trouvé dans la peau des vers à soie, M. Schmidt a signalé dans l'enveloppe des tuniciers une substance qui a la composition et les propriétés de la celluloses.

La cellulose sert à fabriquer le papier, le coton-poudre, le parchemin végétal. Le lin, le chanvre, le coton en sont presque exclusivement formés.

338. **Bois.** — Le bois renferme beaucoup de cellulose ; celle-ci s'est recouverte de diverses matières plus carbonées et de substances minérales, dont l'ensemble prend le nom de *ligneux*. La cohésion et la coloration de ces corps sont très-variables : de là les bois durs, légers, blancs, bruns, etc. Il est des végétaux qui contiennent de la résine (*sapins, pins*), d'autres qui renferment des matières colorantes ou colorables à l'air (*Campêche, Brésil, indigo*) ; nous savons qu'il y en a qui contiennent des matières astringentes (*chêne, châtaignier*) : de là des emplois divers pour ces bois.

Le bois renferme aussi des principes azotés (albumine, etc.), substances qui peuvent servir de nourriture à divers animaux, et d'aliment à la putréfaction.

M. Boucherie a le premier montré que l'on pouvait conserver les bois en injectant dans leurs canaux, par pression ou par aspiration, des matières antiseptiques (goudrons, corps gras, sublimé corrosif, pyrolignite de fer, sulfate de cuivre). Ce dernier composé est presque exclusivement employé pour les traverses des chemins de fer, pour les poteaux télégraphiques, etc.

MATIÈRE AMYLACÉE.

Cette substance est presque universellement répandue dans les végétaux ; on connaît plus spécialement sous le nom de *fécule*

La salive, le suc pancréatique, la partie soluble de la levure de bière, le gluten et beaucoup de substances azotées sont susceptibles de produire la transformation de l'amidon en dextrine et en glucose.

L'amidon chauffé vers 210° se change en dextrine.

L'amidon est attaqué par l'acide azotique étendu; il se dégage des vapeurs nitreuses, et il se produit de l'acide oxalique. Si l'on agite de l'amidon avec de l'acide azotique fumant, il se dissout et l'eau en précipite de l'amidon nitré qui est explosible.

L'amidon est employé en cataplasmes, en lavements et en bains.

Le *tapioca* est la fécule de la racine du *jatropa manihot*, nommé cassave ou manioc.
Le *sagou* est une fécule retirée de la moelle de divers *sagus*.
L'*arrow-root* est la fécule d'un *maranta*.
Le *salep* est une fécule retirée de l'*orchis mascula*.

On falsifie ces fécules en France avec la fécule ordinaire plus ou moins torréfiée.

341. **Inuline.** — On a trouvé dans les racines de topinambour, de chicorée, dans le tubercule du dahlia une substance isomérique avec l'amidon, appelée l'*inuline*.

Lichénine. — On retire de certains lichens et de plusieurs mousses une matière appelée la *lichénine*, qui a la propriété de se gonfler dans l'eau froide et de se dissoudre dans l'eau bouillante. Pour la préparer on traite le lichen d'Islande par de l'éther, de l'alcool, une solution faible de potasse et enfin par de l'acide chlorhydrique dilué.

DEXTRINE.

$C^{12}H^{10}O^{10}$.

342. Pour préparer la dextrine, on chauffe de l'amidon avec de l'eau contenant de petites quantités d'acide sulfurique, et l'on s'arrête lorsque, prenant un peu de la liqueur, on n'obtient plus avec l'iode qu'une coloration vineuse.

On peut remplacer l'acide sulfurique par une petite quantité d'orge germée que l'on place dans un nouet au milieu du liquide. La dextrine ainsi préparée renferme toujours de la glucose. On l'obtiendra débarrassée de ce produit en chauffant à 120° dans une étuve de la fécule avec le tiers de son poids d'eau et 2 millièmes d'acide azotique.

La dextrine est amorphe, légèrement jaune, très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et dans l'éther concentrés.

si l'on examine au microscope de l'amidon soumis à l'action de l'eau bouillante, parce que les grains se gonflent et crèvent : chacun se montre alors avec la forme d'une rose qui s'ouvre. On remarque un ou deux points noirs sur les grains d'amidon ; on leur donne le nom de *hile*. Ils sont formés par une dépression produite en ce point par un vide existant dans la couche centrale. La matière liquide, dont l'agrégation produit l'amidon, pénètre par endosmose à travers les enveloppes déjà formées.

Lorsqu'on chauffe de l'amidon avec de l'eau, chaque grain prend 20 à 30 fois son volume primitif, de sorte que si la quantité d'eau n'est pas considérable l'eau est emprisonnée et on obtient l'*empois*. L'empois d'amidon, la solution d'amidon ont pour caractère distinctif de bleuir au contact de très-petites quantités d'iode. La liqueur se décolore vers 90° et la couleur reparaît par le refroidissement. Si l'on ajoute à la liqueur bleue une solution saline, du sulfate de soude par exemple, il se précipite des flocons bleu foncé. Ce corps, appelé l'*iodure d'amidon*, n'est pas une combinaison chimique.

Lorsque la proportion d'eau est très-forte, l'amidon est désagrégé. Jusqu'à ces temps derniers on avait admis que l'amidon est insoluble dans l'eau et que si l'eau bouillie avec l'amidon présente avec l'iode la réaction caractéristique de ce corps, cela tient à ce qu'il y a des flocons assez ténus pour traverser le filtre. Mais il résulte d'expériences de MM. Maschke et Thenard que si l'on chauffe de l'amidon pendant quelque temps à 100° il se transforme partiellement en une variété soluble dans l'eau. Cette substance est colorée par l'iode ; elle fournit par l'évaporation une matière d'apparence gommeuse.

Si l'on fait bouillir pendant longtemps de l'eau contenant de l'amidon, ce corps se change en une substance nommée la *dextrine*. La présence de quelques centièmes d'acide sulfurique active cette transformation, qui est bientôt suivie du changement de la dextrine en glucose ; l'acide sulfurique ne s'altère en rien pendant cette transformation de l'amidon. Ce changement de l'amidon en glucose s'opère aussi lorsqu'on chauffe vers 70° de l'eau contenant de l'amidon et qu'on y ajoute de l'orge germée. Cette transformation est due à une substance, appelée la *diastase*, qui se forme dans les grains au moment de leur germination. La production de la diastase, à la naissance de la tigelle, dans la graine, explique comment l'amidon devient soluble et sert d'aliment à la tige qui a besoin de sortir de la terre pour pouvoir se nourrir aux dépens des principes de l'air.

farines des légumineuses; le gluten du seigle est brun et visqueux.

M. Donny a fait connaître des caractères au moyen desquels on peut facilement déterminer avec un microscope les principales altérations des farines.

1° *Fécule de pommes de terre dans la farine.* — On place la farine sous le microscope. Les globules de fécule sont beaucoup plus gros que ceux d'amidon. A la lumière polarisée les premiers présentent une croix noire qu'on n'observe pas avec les seconds. Les grains d'amidon sont lenticulaires, ceux de fécule sont ovoïdes. Les grains de fécule présentent d'ordinaire des stries concentriques autour du point noir que nous avons nommé le hile. Si on la mouille avec de l'eau renfermant 2 pour 100 de potasse, les grains d'amidon se gonflent à peine, ceux de fécule s'étendent en larges plaques translucides.

2° *Seigle.* — Les granules sont lenticulaires, plus gros que ceux du blé. Ils portent souvent une croix noire.

3° *Riz, maïs.* — Les granules sont très-petits et de forme polyédrique; ceux de maïs présentent un point clair au centre, leur forme est à peu près hexagonale.

4° *Orge.* — Les grains sont transparents et circulaires.

5° *Légumineuses en général.* — On humecte la farine avec une solution alcaline à 12 pour 100 de potasse; on aperçoit au milieu du liquide un tissu irrégulier.

6° *Graine de lin.* — On observe avec la solution alcaline précédente des rectangles ou des carrés transparents et rouges.

7° *Féverolles, vesces.* — On saupoudre de farine les parois mouillées d'une capsule de porcelaine. On place dans celle-ci une seconde capsule renfermant quelques gouttes d'acide nitrique; on recouvre le tout d'une plaque de verre et on chauffe légèrement. Au bout de quelques instants on jette l'acide nitrique, et on le remplace par de l'ammoniaque : la farine se colore en rose au bout de peu de temps si elle a été fraudée. Dans ces temps derniers Rivot (1) et M. Moitessier (2) ont publié d'importantes observations sur la recherche des moyens employés pour falsifier les farines. Ne pouvant donner ici ces procédés, nous renvoyons aux mémoires originaux.

(1) *Annales de physique et de chimie*, 3e série, tome 47.
(2) *Annales d'hygiène*, avril 1868.

GOMMES.

344. Ces substances très-répandues dans le règne végétal se gonflent dans l'eau ou s'y dissolvent en lui donnant une consistance mucilagineuse.

Au point de vue chimique, elles ont pour caractère essentiel de donner par ébullition avec l'acide nitrique un précipité d'acide mucique ; de précipiter le sous-acétate de plomb.

Gomme arabique, arabine. — Elle exsude de diverses espèces d'acacias, les acacias *arabica*, *senegalensis*, *vera* ; elle nous vient d'Arabie et du Sénégal.

Suivant M. Frémy, la gomme arabique est une matière saline formée par la combinaison d'un acide, nommé l'acide *gummique*, avec la chaux et la potasse. On isole cet acide en versant de l'acide chlorhydrique dans la solution de gomme et en ajoutant de l'alcool : il se forme un dépôt amorphe, qui séché à 120° a la formule de la cellulose et de l'amidon, $C^{12}H^{10}O^{10}$. Cet acide est très-soluble dans l'eau. Sa dissolution est lévogyre comme celle de gomme arabique. Lorsqu'on chauffe cet acide à 150°, il se transforme en un corps insoluble dans l'eau, nommé l'acide *métagummique*, et dont les sels sont également insolubles. La gomme arabique fournit avec les sels de fer au maximum un corps orangé floconneux, soluble dans les acides.

Cérasine. — La gomme qui suinte dans nos pays des cerisiers et des pruniers est un mélange de gummates solubles et de métagummates insolubles ; aussi ne se dissout-elle qu'incomplétement dans l'eau.

La cérasine devient soluble par ébullition avec l'eau, parce que les métagummates se transforment en gummates sous l'influence de l'eau bouillante.

Ces gommes chauffées avec de l'acide sulfurique étendu fournissent un sucre dextrogyre.

Gomme adragante ou bassorine. — Elle exsude de divers astragales du Levant, *astragalus verus*, *creticus*. Ces gommes sont formées en grande partie par une matière insoluble dans l'eau, ayant la propriété de se gonfler et de donner une gelée avec l'eau ; l'action est rapide avec l'eau bouillante. Sous l'influence de l'eau bouillante acidulée elle donne de la glucose.

La gomme adragante renferme souvent de l'amidon.

Mucilage. — Il existe dans une foule de parties végétales, dans les graines de coing et de lin, dans les fleurs de bouillon

blanc, dans la racine de guimauve, etc., une substance ou des substances qui sous l'influence de l'eau chaude fournissent un mucilage épais qui paraît être formé d'une matière gommeuse soluble et d'une autre insoluble. Les espèces béchiques et émollientes agissent par le mucilage qu'elles produisent au contact de l'eau.

Les gommes et les mucilages sont des matières fréquemment employées comme émollients. Les gommes servent à préparer des pastilles, des tablettes, un sirop; les mucilages, des potions.

Principes pectiques. — Diverses racines, la carotte, la betterave, etc., les fruits verts renferment une substance neutre, ternaire, insoluble dans l'eau, nommée la *pectose*.

Ce corps se modifie pendant la maturation et devient soluble : ce produit soluble a été appelé la *pectine*. La pectine soumise à l'action d'un ferment contenu dans les carottes, nommé la *pectase*, ou des solutions alcalines froides, très-étendues, se change d'abord en un acide gélatineux désigné par le nom d'acide *pectasique*, puis en un autre qui est gélatineux également et qui est connu sous le nom d'acide *pectique*. Tous ces corps sont amorphes.

Suivant M. Frémy, à qui l'on doit les faits précédents, la gelée que forment les groseilles et les autres fruits est due à l'acide pectique produit par l'action de la pectase sur la pectine de ces fruits.

Ces corps se rapprochent des gommes en ce qu'ils fournissent par ébullition avec l'acide azotique un précipité d'acide mucique.

CHIMIE ANIMALE.

345. Les substances qui composent la nourriture des animaux sont très-variables, mais elles peuvent être groupées en quatre classes :

1° Les matières féculentes et sucrées;

2° Les corps gras;

3° Les substances azotées (*albumine*, *caséine*, *fibrine*) ; ces composés renferment, outre le carbone, l'oxygène et l'hydrogène, de l'azote et fréquemment du soufre et du phosphore;

4° Les matières minérales qui constituent la cendre que l'on obtient dans l'incinération des végétaux et des animaux.

Nous avons fait l'étude des corps de la première, de la seconde et de la quatrième classe; nous allons examiner les substances qui forment la troisième.

MATIÈRES AZOTÉES.

On admet en général que ces substances jouent dans l'organisme un rôle essentiellement différent de celui des matières sucrées et des corps gras. Ceux-ci serviraient à produire exclusivement la chaleur, et seraient détruits dans la respiration : de là le nom d'aliments *respiratoires* qu'on leur donne. Les principes albuminoïdes auraient pour effet de reconstituer les tissus, et on les désigne par le nom d'aliments *plastiques*. Cette distinction offre une certaine vérité, mais elle est exagérée, car, d'une part, les corps gras sont assimilés et deviennent plastiques, et d'autre part il s'échappe par les urines et par les autres voies des matières albuminoïdes.

MM. Dumas et Cahours ont établi que le blé, l'herbe, les graines, les racines renferment les mêmes principes que la chair, et, notamment, que les principes albuminoïdes font partie des végétaux comme des animaux.

L'albumine du sang et l'albumine du blé sont semblables. On trouve dans le gluten du blé des substances albuminoïdes identiques à l'albumine, à la fibrine et à la caséine animales.

Ces matières se distinguent :

1° *Par leur structure amorphe.* Les trois principales que nous venons de citer ne cristallisent pas; comme d'ailleurs elles ne sont pas volatiles, il est difficile de se faire une idée de leur constitution, et de les représenter par une formule. Cette formule est nécessairement fort complexe, parce que le soufre fait partie de ces corps mais n'y entre qu'à dose très-faible. Lieberkulm représente leur composition par l'expression

$$C^{144}H^{112}Az^{18}S^{2}O^{44}?$$

2° *Par leur extrême instabilité.* La circonstance la plus insignifiante en apparence les fait passer de l'état soluble à l'état insoluble, ou réciproquement, et en amène la décomposition. Elles sont décomposées avec une extrême facilité sous l'influence de l'air et de l'eau. Cette altérabilité toute exceptionnelle constitue une propriété du plus haut intérêt, parce qu'elle leur permet de se prêter d'une façon merveilleuse aux transformations si variées qui se passent dans les organes, et l'on peut dire que ce sont les agents principaux du développement des animaux et des végétaux. Nous verrons par exemple que, quelle que soit la matière albuminoïde ingérée, elle se transforme dans l'estomac en une substance identique, la *peptone*, et que, pendant l'incubation de l'œuf, l'albumine paraît se changer en fibrine.

3° *Par leur but.* Ce sont les éléments plastiques des tissus, constituteurs des organes. Les autres aliments se détruisent pour la majeure partie au moins en donnant au corps la chaleur qui accompagne la vie.

Classification. — Les matières albuminoïdes sont très-nombreuses. On peut en former deux groupes. Celles du premier contiennent :

Carbone.....	53,5
Hydrogène.....	6,9
Azote.....	15,6
Oxygène.....	24,0
	100,0

Elles renferment, en outre, de 0,4 à 0,5 pour 100 de soufre, tandis que celles du second n'en contiennent pas. Le plus ordinairement on y trouve de petites quantités de matières minérales.

On désigne plus spécialement les premières sous le nom de matières *albuminoïdes* parce que l'albumine est la plus répandue. On les connaît encore sous le nom de substances *protéiques*.

parce que Mulder avait cru pouvoir les considérer comme formées par un radical unique, la *protéine*, à laquelle s'ajoutaient des proportions variables de soufre, de phosphore, etc.

Les principaux termes de ce groupe sont : l'albumine, dont on a admis diverses modifications, la paralbumine, la métalbumine, etc. ; la fibrine dont on connaît aussi différentes espèces, la fibrine du sang, la fibrine des muscles ou musculine; la caséine envisagée par quelques expérimentateurs comme une combinaison d'albumine avec la potasse; la globuline, matière albuminoïde qui constitue la matière soluble du cristallin de l'œil; l'hémato-cristalline ou hématosine, substance colorante du sang qui se distingue des autres corps albuminoïdes par la propriété de cristalliser; la vitelline, principe du jaune d'œuf; divers principes, l'ichtine, l'ichtline, l'ichtydine, l'émydine, retirés par MM. Valenciennes et Frémy des œufs de poissons.

La composition de tous ces corps est identique ou très-voisine ; on ne peut pas la préciser d'une façon certaine.

Les substances du second groupe ne sont pas sulfurées. Elles paraissent dériver des premières par addition d'azote et d'oxygène. Elles contiennent en centièmes :

Carbone.....	50,0
Hydrogène.....	6,6
Azote.....	16,8
Oxygène.....	26,6

On y rencontre : l'osséine, matière des os qui se change en gélatine sous l'influence de l'eau bouillante; une substance très-analogue, principe des cartilages que l'eau chaude transforme en chondrine ; la matière de la corne, des ongles; celle des tissus; la substance qui forme la soie; divers principes qui produisent les phénomènes digestifs, la ptyaline de la salive, la pepsine du suc gastrique, la mucine du mucus, la pyine du pus, etc. ; enfin différents produits qui résultent de l'action du suc gastrique sur les substances azotées, et appelés albuminoses ou peptones.

Caractères généraux. — Les matières de ces deux groupes dégagent lorsqu'on les chauffe l'odeur désagréable de plume brûlée. A la distillation, elles fournissent de l'eau, des huiles infectes et de l'ammoniaque à l'état de carbonate, de sulfhydrate et de cyanhydrate; du charbon reste dans la cornue.

Les matières du premier groupe, maintenues pendant quelque temps à 50° ou 60° avec une dissolution de potasse, perdent du

soufre et se dissolvent. Si l'on ajoute à la liqueur un excès d'acide acétique, il se dépose des flocons grisâtres d'une substance, *protéine* de Mulder, supposée par ce chimiste être la base de toutes ces matières. Les substances du second groupe ne possèdent pas cette propriété. Bouillies longtemps avec un alcali caustique, elles fournissent

de la tyrosine.....	$C^{18}H^{11}AzO^{6}$,
de la leucine.....	$C^{12}H^{13}AzO^{4}$,
et du glycocol.....	$C^{4}H^{5}AzO^{4}$.

Leurs solutions dévient à gauche le plan de polarisation de la lumière.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant les dissout en prenant des teintes bleues violacées caractéristiques. Mises en digestion avec du nitrate acide de mercure, elles donnent une coloration rose ou violacée. L'acide nitrique les colore en jaune.

Les dissolutions des matières albuminoïdes dans la potasse ne précipitent pas les sels de cuivre. Chauffées avec des réactifs oxydants, un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, par exemple, ces matières fournissent plusieurs termes de la série des acides gras et les aldéhydes correspondants à ces acides. On y a même trouvé de l'aldéhyde benzoïque, c'est-à-dire un terme de la série aromatique. Les substances albuminoïdes se décomposent pendant les phénomènes de la respiration comme sous l'influence des réactifs oxydants. On trouve des acides gras dans le sang; l'acide benzoïque et de l'acide hippurique se rencontrent quelquefois dans l'urine : or le premier se produit par l'oxydation de l'essence d'amandes amères, et le second dérive de l'acide benzoïque. Elles donnent les mêmes produits lorsqu'elles se putréfient à l'air.

Le réactif de Schweizer (211) dissout les matières albuminoïdes comme la cellulose, ce qui semble lier les substances albuminoïdes à la cellulose, et donner un certain poids à une théorie, due à M. Hunt, qui consiste à envisager les matières albuminoïdes comme de la cellulose qui aurait fixé les éléments de l'ammoniaque et perdu les éléments de l'eau. La formation des dérivés alcooliques avec ces substances vient à l'appui de cette hypothèse, car on retire les alcools de l'amidon et des sucres qu'on ne peut séparer de la cellulose.

ALBUMINE.

346. Ce corps présente les mêmes caractères, soit qu'on l'extraye de l'organisme végétal (infusion des céréales), soit qu'on le retire de l'organisme animal (sérum du sang, blanc d'œuf, lymphe, chyle).

M. Wurtz l'a obtenue pure en délayant le blanc d'œuf dans le double de son poids d'eau, passant le liquide et précipitant l'albumine par l'acétate de plomb dissous. Le précipité est lavé à l'eau froide et décomposé par un courant de gaz carbonique qui précipite le plomb et laisse l'albumine en dissolution. Si l'on évapore la liqueur au-dessous de 60° elle se dépose sous une modification soluble; si l'on chauffe à 63° ou au-dessus elle se précipite à l'état insoluble. La chaleur ne possède pas seule la propriété d'opérer cette transformation; l'alcool, les acides à l'exception de quelques-uns, tels que l'acide phosphorique, PhO^5 3HO, et l'acide acétique, les sels métalliques, la créosote, le tannin, etc., en jouissent aussi. Les alcalis entravent cette action.

L'albumine soluble est sans saveur, elle se dissout plus facilement dans l'eau salée que dans l'eau pure. L'albumine ne paraît pas se coaguler tout à fait à la même température suivant son origine : de là diverses modifications de l'albumine admises par certains auteurs (*métalbumine*, *paralbumine*). Cette température s'éloigne peu de 70° à 75° dans les solutions concentrées. Si la liqueur est très-étendue, la coagulation n'a pas lieu. M. Claude Bernard considère comme de l'albumine modifiée une substance qu'il a rencontrée dans le pancréas et qu'il a désignée par le nom de pancréatine.

L'albumine insoluble, chauffée dans un tube scellé avec de l'eau à 150° ou 160°, se dissout, mais cette modification soluble n'est pas coagulable par la chaleur.

L'albumine contient 1,5 pour 100 de soude dans l'organisme animal. Elle peut jouer le rôle d'un acide faible, car lorsqu'on la met en présence des solutions alcalines, elle se dissout. Quelques gouttes de potasse suffisent pour former avec l'albumine une combinaison gélatineuse, appelée *l'albuminate de potasse*, qui se dissout dans l'eau et cesse d'être coagulable par la chaleur. Cette liqueur étendue d'eau se trouble au contact de l'acide acétique, mais un excès de cet acide redissout le précipité.

L'albumine n'est pas précipitée par l'acide acétique dans l'état ordinaire, elle le devient si l'on a ajouté un sel neutre à la solu-

tion albumineuse : ce phénomène paraît se passer dans le sang.

Lorsqu'on place dans un appareil dialyseur (M. Schutzenberger) de l'albumine cuite dissoute dans la potasse et qu'on ajoute à ce liquide de l'acide acétique, l'acétate de potasse et l'acide acétique traversent la membrane et l'albumine reste, mais elle a passé à l'état soluble.

D'après M. Melsens l'albumine du sang présente quelques différences avec l'albumine de l'œuf.

Fondue avec un alcali, elle dégage de l'ammoniaque et produit deux composés que l'on rencontre dans l'économie animale, la leucine et la tyrosine, et qui sont aussi des produits du dédoublement des matières du second groupe.

Globuline. — On donne ce nom à la matière azotée soluble du cristallin de l'œil. Berzélius la croyait identique avec la substance qui forme les globules du sang, mais M. Lehmann a démontré que le composé retiré des globules du sang peut cristalliser, tandis que la globuline du cristallin ne cristallise pas. La globuline est une modification de l'albumine ordinaire, dont elle se distingue par deux caractères : elle est précipitable par un courant d'acide carbonique, elle se coagule à 93°.

La coagulation de l'albumine par l'alcool, le tannin et la chaleur, la formation d'une sorte de réseau qui remplit tout le liquide et qui précipite au fond toutes les matières en suspension et certaines substances dissoutes explique l'emploi des blancs d'œufs pour le collage du vin et la clarification des sirops, et l'utilité du sérum du sang pour la défécation des jus sucrés.

FIBRINE.

347. Le sang d'un animal se coagule de lui-même peu de temps après sa sortie de l'organisme. Ce phénomène est dû à la coagulation d'un corps soluble ou très-divisé qui existe dans le sang (*fibrine soluble, fibrogène*). Ce corps en se solidifiant emprisonne dans une sorte de réseau les globules du sang, et donne naissance à une masse de consistance tremblante (*caillot*). On ignore l'état où se trouve la fibrine dans le sang, — si elle y est dissoute ou si elle est maintenue en suspension, — et la cause de sa coagulation lorsqu'elle sort de l'organisme. L'éther hâte cette coagulation, le sulfate de soude la retarde. On isolera la fibrine pure en battant le sang, au moment où il est tiré, avec des baguettes. Il s'attache à ces corps, et si on le lave à l'eau, puis à l'alcool, on obtient une substance grisâtre, filamenteuse, qui est la fibrine insoluble

La fibrine est insoluble dans l'eau froide ou chaude dans le conditions ordinaires, mais si on la chauffe en vases clos avec de l'eau elle perd peu à peu la propriété de se solidifier. Elle est soluble dans les liquides alcalins et la solution précipite par les acides.

La fibrine du sang se gonfle lorsqu'on la traite par de l'eau contenant un millième d'acide chlorhydrique; la fibrine constitue les 70 centièmes de la chair musculaire. Il paraît certain que cette variété de fibrine, appelée la *musculine*, est plus soluble qué la fibrine du sang dans l'acide chlorhydrique, mais la différence est beaucoup moindre qu'on ne l'admet d'ordinaire. Ces faits prouvent une fois de plus que ces matières sont susceptible de se modifier sous les influences les plus faibles et de revêtir des aspects divers.

La musculine est extrêmement nutritive, et elle est immédiatement assimilable; la fibrine du sang ne paraît pas être assimilable au même degré. En outre la musculine contiendrait du fer, tandis que la fibrine du sang n'en renfermerait pas.

La fibrine coagulée naturellement possède, à l'exclusion de la fibrine qui a été chauffée, la propriété de se dissoudre dans une solution de nitre, et de décomposer le bioxyde d'hydrogène. L'albumine se transforme en fibrine dans l'œuf pendant l'incubation; inversement, si l'on conserve de la fibrine sous l'eau, elle devient peu à peu soluble, et cette liqueur est coagulée comme l'albumine par l'action de la chaleur.

Le gluten, qui constitue la matière plastique des céréales, a la composition et les propriétés générales de la fibrine.

CASÉINE.

348. C'est la matière plastique azotée du lait. Pour l'en extraire on porte le lait à l'ébullition et on y ajoute quelques gouttes de vinaigre. Il se forme un abondant coagulum de caséine mélangée de beurre (*caseum*). On en retire la caséine pure en lavant ce dépôt plusieurs fois à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

La caséine est à peine soluble dans l'eau; elle rougit le tournesol, et se dissout dans les alcalis. Elle forme avec ces derniers corps des composés solubles, et avec les autres bases des sels insolubles.

Les dissolutions de caséine ne sont pas coagulées par la chaleur, elles ne font que se recouvrir d'une pellicule blanche. Elles sont précipitées par l'acide acétique et les autres acides orga-

niques; le lait se caille spontanément parce qu'il s'y développe de l'acide lactique. Ces deux propriétés distinguent la caséine de l'albumine.

Beaucoup de substances, le tannin, l'alcool, les plantes à réaction acide et diverses autres, les fleurs d'artichaut, de chardon, la grassette (*pinguicula vulgaris*), et surtout la présure, substance que l'on retire de la caillette des jeunes veaux, coagulent le lait.

LÉGUMINE.

Braconnot a retiré des haricots et des pois une substance qu'on a nommée la *légumine*, et qui présente la plus grande analogie avec la caséine.

VITELLINE.

Cette matière se prépare en traitant le jaune d'œuf cuit par de l'éther qui enlève la matière grasse. Il reste une substance blanche insoluble dans l'eau. On l'obtient à l'état soluble en délayant dans l'eau du jaune d'œuf frais. La liqueur éclaircie se coagule vers 70° comme l'albumine, dont elle a les propriétés générales.

OSSÉINE. GÉLATINE. CHONDRINE.

349. Les substances du second groupe sont probablement constituées par une seule substance différemment agrégée et mêlée à des quantités variables de matières minérales. Elles sont insolubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'acide acétique. Elles se gonflent dans les liqueurs alcalines froides et se dissolvent dans ces liquides à chaud.

On observe des différences sensibles entre les divers termes.

La matière des os (osséine), traitée par l'eau bouillante, fournit la *gélatine*. Les cartilages donnent dans la même circonstance un produit qui a la plupart des propriétés de la gélatine, mais qui en diffère par ce double fait qu'il précipite par les acides et par l'alun : on l'appelle *chondrine*.

La matière cornée et élastique est beaucoup plus difficilement attaquée par l'eau chaude dans la marmite de Papin que la substance des os et des cartilages.

Pour préparer la gélatine on dégraisse les os avec de l'eau bouillante, puis on les met en macération avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, qui dissout la partie minérale (carbo-

nate et phosphate calcaires). La partie organique reste en conservant la forme de l'os, mais elle est flexible et élastique. On décante la solution et on l'emploie pour préparer le phosphate de chaux ou pour fabriquer des engrais. La substance organique, bien débarrassée d'acide par une macération avec un lait de chaux ou avec une solution faible de carbonate de soude, est introduite dans des chaudières avec de l'eau que l'on porte peu à peu à l'ébullition. La matière organique s'affaisse et entre en dissolution; on la décante dans une chaudière inférieure chauffée au bain-marie, où se déposent diverses matières non-dissoutes, et on la soutire dans des moules en bois, où la liqueur se prend en gelée. On renverse ces moules et on divise le pain, qui s'est détaché, en feuilles minces que l'on sèche sur des filets.

Les tendons, les peaux, les cornes, et les autres productions épidermiques sont employées aussi pour la fabrication de la gélatine; on les traite simplement par l'eau bouillante.

Darcet montra en 1817 que l'on pouvait fabriquer directement la gélatine avec les os en les exposant dans un autoclave à de la vapeur chauffée à 104°. La solution obtenue a l'aspect du bouillon, et on avait espéré produire ainsi un aliment très-substantiel à bon marché; mais il a été reconnu que la puissance nutritive de cette matière est très-faible, et l'emploi de la gélatine dans l'alimentation est totalement abandonné.

La gélatine la plus pure est l'ichthyocolle ou colle de poisson. Elle se fabrique en Moldavie, et sur les bords de la mer Caspienne principalement, avec la vessie natatoire du grand esturgeon et celle des *acipenséres*. La vessie bien nettoyée est ramollie par un pétrissage dans des linges et contournée en forme de lyre, de cordons ou de plaques.

La gélatine est solide, incolore et transparente. L'eau bouillante la dissout en grande quantité; la liqueur se prend en gelée par le refroidissement: un centième de gélatine suffit pour donner à l'eau la consistance gélatineuse. Une ébullition longtemps soutenue avec l'eau lui enlève la propriété de former une gelée par le refroidissement. Le tannin la précipite. Sous l'influence de l'ébullition avec de l'acide sulfurique dilué, elle se change en glycocolle ou sucre de gélatine.

DIGESTION.

350. Un être organisé ne vit qu'à la condition de se nourrir, c'est-à-dire de puiser dans les corps qui l'entourent les substances

nécessaires à la formation et à l'entretien de ses organes.

Les aliments des animaux sont rarement assimilables à l'état où ils se trouvent dans la nature, aussi doivent-ils subir dans certaines parties du corps une préparation qui les rende absorbables. De là l'existence d'une fonction particulière, la *digestion*. Cette fonction s'exécute dans des organes, appelés *organes digestifs*. Ils varient de complexité dans les divers termes de l'échelle animale ; ils diffèrent de forme avec la nourriture.

L'appareil digestif est très-complexe chez l'homme. Si l'aliment est solide il doit être dissous. Tout corps liquide n'est pas immédiatement assimilable, souvent il doit être transformé. Rappelons-nous que les substances colloïdes ne traversent pas les membranes poreuses avec la même facilité que les matières cristallisées.

Nous allons suivre les aliments dans leur passage à travers le tube digestif, et nous ferons connaître la manière dont chaque classe d'aliments devient soluble et comment elle s'absorbe.

SALIVE.

351. Les aliments pénètrent d'abord dans la bouche. Ils sont soumis dans cette cavité à une action mécanique sous l'influence d'un liquide sécrété par diverses glandes (parotides, sous-maxillaires et sublinguales).

On a introduit des canules dans les canaux excréteurs des glandes parotides et sous maxillaires, et en excitant la sécrétion on a pu examiner ces produits isolés. Ils ne sont pas semblables les uns aux autres, et pris isolément ils n'ont pas d'activité digestive, tandis que leur mélange, constituant la salive mixte, jouit de la propriété de saccharifier les matières amylacées.

La sécrétion parotidienne est un liquide clair, non filant, légèrement alcalin, contenant de 1,0 à 1,6 pour 100 de matières solides, parmi lesquelles sont des chlorures alcalins, des phosphates, une matière organique soluble dans l'alcool et dans l'eau, une autre, la *ptyaline*, qui est le principe le plus important de la salive, et enfin du sulfocyanure de potassium.

La ptyaline est combinée à de la potasse, de la soude et de la chaux. Ces combinaisons ressemblent à celles de l'albumine avec ces bases, mais la ptyaline est gélatineuse et non coagulable par la chaleur, et par la plupart des sels métalliques. Le bichlorure de mercure, l'acétate de plomb, le tannin la précipitent.

Les glandes sous-maxillaires sont sous la dépendance du nerf facial et des rameaux du grand sympathique; la sécrétion varie suivant qu'on a excité par des décharges d'induction l'un ou l'autre nerf.

Le liquide sécrété à la suite de l'excitation du grand sympathique est épais, alcalin et riche en matériaux solides. Le liquide obtenu par l'excitation du nerf facial est moins concentré. Il est alcalin, il contient des cellules épithéliales, de petites quantités d'albumine, de globuline et d'une matière (*mucine*) à laquelle il doit son apparence mucilagineuse et qui ne se trouve pas dans la secrétion parotidienne.

On n'a pas pu recueillir le liquide des glandes sublinguales à l'état de pureté. On sait seulement qu'il est visqueux, gluant même.

Le mucus buccal a une réaction légèrement acide.

La salive mixte est un liquide trouble, filant, inodore et sans saveur. Elle dépose des débris d'épithélium. Sa densité varie chez l'homme de 1,004 à 1,008.

Sa réaction est alcaline, elle contient 0,40 à 1 pour 100 de matières solides, dont le tiers environ est formé de principes minéraux constitués surtout par des carbonates, des phosphates, et des chlorures alcalins.

Suivant Jacubowitsch la salive renferme, sur 1000 parties,

995,00... eau,
1,34... ptyaline,
1,62... épithelium

D'après M. Longet, le sulfocyanure de potassium est un produit normal de la salive. On le reconnaît en versant un persel de fer dans la salive : elle se colore en rouge. Ce sel n'existe pas dans le sang, la sueur, l'urine, les larmes, le liquide pancréatique, il paraît être caractéristique pour la salive. Ce sel ne résulte pas d'une altération spontanée de la salive. Il est toujours en proportion très-petite. La coloration par le perchlorure de fer s'observe d'ordinaire directement sur la salive; dans quelques cas la salive est trop diluée, et la coloration n'apparaît qu'après l'évaporation de la salive au bain-marie.

Lorsqu'on la fait bouillir, elle devient opalescente par suite de la précipitation de l'albumine. L'acide nitrique la colore en jaune en attaquant les substances albuminoïdes. L'alcool en précipite la ptyaline mêlée à des matières azotées.

La ptyaline n'a pas été isolée d'une façon bien certaine, et, par *suite, son analyse n'a pas* été faite.

La salive exposée à l'air se recouvre d'une pellicule de carbonate de chaux, et l'on trouve quelquefois des concrétions de ce sel dans les conduits excréteurs des glandes salivaires.

Un homme adulte secrète environ 1,200 à 1,500 grammes de salive par 24 heures. On excite cette secrétion en déprimant la mâchoire inférieure et en chatouillant la membrane du palais.

La salive possède des fonctions mécaniques évidentes dans la digestion : elle facilite la mastication en imprégnant les aliments, elle lubréfie le bol alimentaire et rend la déglutition possible; enfin, en raison de sa consistance visqueuse et mousseuse, elle emprisonne de l'air qui est entraîné dans le canal œsophagien avec la substance alimentaire.

La déglutition est favorisée beaucoup plus par du mucus que par la salive proprement dite; ce mucus est sécrété par des glandes situées à la base de la langue, dans le voile du palais, aux amygdales et surtout dans le pharynx.

Il n'est pas encore démontré que la salive a pour fonction chimique de saccharifier l'amidon, parce que le bol alimentaire ne reste qu'un instant très-court en contact avec la salive, et que la dose de salive sécrétée est indépendante de la fécule qui entre dans les aliments. La proportion de salive s'accroît lorsque l'aliment est sec ou dur, elle diminue quand l'aliment est mou, même lorsqu'il est formé de bouillie de fécule; en un mot, elle semble varier en sens inverse de l'humidité de la nourriture.

En outre, l'on remarque que les glandes salivaires existent à l'état rudimentaire dans les animaux qui ne mâchent pas leur nourriture. En conséquence, le rôle de cette sécrétion est surtout mécanique.

Cependant M. Mialhe indique l'expérience suivante : mâchez du pain azyme pendant quelque temps et passez le produit sur un papier Berzélius. Broyez avec de l'eau du même pain, et filtrez le liquide. Le premier ne se colore pas par l'iode, il brunit quand on le chauffe avec de la potasse. Le second bleuit en présence de l'iode.

M. Mialhe annonce avoir extrait de la salive une substance amorphe insoluble dans l'alcool, qui y entre pour 1 à 2 millièmes, et qui, mise avec la fécule, la saccharifie. Suivant cet auteur, ce corps aurait les propriétés de la diastase, et il saccharifierait 2000 p. de fécule : il a nommé ce principe, dont l'existence est encore controversée, la *diastase salivaire*. Ce corps aurait les propriétés de la diastase végétale. Il paraît démontré

que ce ne sont pas les glandes salivaires qui fournissent ce principe, mais qu'il provient des muqueuses de la bouche.

Pourtant il est vraisemblable que la salive agit aussi pour saccharifier l'amidon, car il a été constaté directement sur le suc gastrique par MM. Mialhe, Longet, Schiff que si le suc gastrique pur n'a pas la propriété de saccharifier l'amidon, cette saccharification par la salive n'est pas arrêtée par l'acidité du suc gastrique, et par conséquent la salive qui est entraînée dans l'estomac peut continuer à saccharifier les aliments féculents dans cet organe.

La salive émulsionne les matières grasses. Elle paraît sans action sur le sucre, la gomme, la cellulose et les matières albuminoïdes.

Dans le diabète on ne trouve pas de sucre dans la salive, à moins qu'il ne s'y mêle du mucus nasal ou bronchique. Dans les maladies inflammatoires des voies supérieures la salive devient acide et on ordonne des boissons alcalines diluées. On y trouve de l'urée dans la maladie de Bright. Le mercure y est manifeste dans les cas de salivation mercurielle. Après l'emploi des préparations iodées, on y rencontre de l'iodure de potassium.

SUC GASTRIQUE.

352. Le suc gastrique est sécrété dans la muqueuse de l'estomac par un nombre immense de glandes. Celles-ci se montrent sous le microscope comme des tubes sensiblement cylindriques, communiquant avec des tubes secondaires remplis de cellules arrondies. La membrane de l'estomac sécrète aussi un mucus par des glandes cylindriques qui se distinguent des précédentes en ce que les tubes secondaires ne présentent pas de cellules arrondies, mais qu'ils contiennent des granulations très-fines.

Ces glandes se terminent dans le tissu celluleux au milieu des derniers rameaux des artères stomacales et des premières veinules de l'estomac. Dans la muqueuse naissent une foule de vaisseaux lymphatiques.

Dès que les aliments pénètrent dans l'estomac, la muqueuse se gonfle et prend une teinte sanguine, puis le suc est sécrété. On peut en déterminer la production en irritant cette membrane ou en la frottant avec des corps rugueux. La glace et l'eau froide, le vin, les amers, le café, le sous-nitrate de bismuth, le bicarbonate de soude et en général les corps alcalins (la salive

est de ce nombre) activent cette sécrétion. On se procure facilement le suc gastrique, ou plutôt le liquide mixte formé par ce suc, le mucus stomacal et la salive, en pratiquant une fistule à l'estomac d'un animal et en ouvrant la fistule dix minutes après. Ce liquide peut être obtenu débarrassé de salive en faisant une ligature à l'œsophage; le chien et le mouton supportent bien ce genre d'opération.

Le suc gastrique peut être séparé du mucus par la filtration. Il forme alors un liquide à peine coloré, d'une odeur légère, d'une acidité franche, un peu plus dense que l'eau. Il se conserve sans altération pendant un temps très-long, il perd sa faculté digestive par l'ébullition, il n'est pas altéré par la congélation.

Son analyse a fourni à M. Schmidt :

Matière organique.....	17,12
Acide chlorhydrique libre.....	3,05
Chlorure de potassium.....	1,12
» sodium.....	2,50
» calcium.....	0,62
» ammonium.....	0,47
Phosphate de chaux.....	1,73
» magnésie.....	0,23
» fer.....	0,08
Eau.....	973,08
	1000,00

Cette analyse est la moyenne d'un grand nombre; il est bien évident d'ailleurs que la composition de ce liquide, comme celle des autres liquides de l'organisme, doit varier non-seulement dans les quantités, mais même quelquefois dans la nature des éléments.

Toutes les analyses du suc gastrique montrent que c'est un corps acide. La nature de cet acide a fait l'objet de longues discussions entre divers expérimentateurs et surtout entre MM. Blondlot et Schmidt. Suivant le premier, l'acidité serait due au phosphate acide de chaux; d'après le second, elle proviendrait de l'acide chlorhydrique.

On trouve, il est vrai, du phosphate de chaux dans le suc gastrique; mais d'après MM. Lehmann et Schiff ce sel proviendrait de l'action du suc gastrique sur la matière des os, et ce sel n'existerait pas dans le suc gastrique d'animaux soumis à une nourriture privée de cette matière. En conséquence ce sel acide n'est pas un produit normal et constant du suc gastrique.

M. Schmidt s'appuie sur les expériences suivantes. Il dose la quantité de chlore contenue dans un poids connu de suc gastrique au moyen du nitrate d'argent, et il détermine les bases contenues dans ce suc. Or la quantité d'acide chlorhydrique correspondant au poids de chlore déterminé par l'analyse s'est toujours montrée plus grande que celle qui est nécessaire pour la neutralisation des bases : il en a conclu qu'il existe de l'acide chlorhydrique libre dans le suc gastrique.

De plus, ayant déterminé la quantité d'acide libre en saturant le suc par une base titrée, il a constaté que l'acide libre est à peu près égal au poids d'acide chlorhydrique en excès résultant du dosage précédent.

On trouve généralement de l'acide lactique dans ce suc. On en rencontre notamment chez le mouton et chez les herbivores; il parait n'être pas un produit normal, mais provenir de l'alimentation féculente. On y a signalé aussi quelquefois l'existence de l'acide butyrique et celle de l'acide acétique.

Il est difficile d'admettre que l'acide chlorhydrique soit à l'état de liberté absolue, car le carbonate de chaux n'enlève pas complétement l'acidité au suc gastrique, et si l'on soumet ce suc à la distillation, l'acide chlorhydrique ne distille que dans les derniers produits. On s'accorde généralement à penser que l'acide est combiné à une substance azotée qui le retient d'une façon peu stable, et qui masque en partie ses propriétés. On a d'ailleurs établi d'une façon directe que les matières albuminoïdes s'unissent avec les acides minéraux et donnent des composés doués d'une réaction acide qui ont perdu certains caractères des acides libres. L'acide joue un rôle important dans la dissolution des principes albuminoïdes, car, d'une part, MM. Bouchardat et Sandras ont établi que l'eau contenant un demi-millième d'acide chlorhydrique dissout la fibrine et le gluten; d'autre part, si l'on sature l'acidité du suc gastrique par une base, les substances albuminoïdes ne s'y dissolvent pas, et il suffit d'ajouter à ce suc impuissant quelques gouttes d'acide minéral, ou même d'acide acétique ou lactique pour le rendre capable de dissoudre les matières albuminoïdes. Parmi les acides, l'acide chlorhydrique et l'acide lactique semblent doués d'une efficacité plus grande.

L'acide chlorhydrique libre du suc gastrique provient vraisemblablement des chlorures,

$$NaCl + HO = NaO + HCl.$$

Il est probable que l'alcali formé constitue celui que l'on trouve dans le suc pancréatique et dans la bile.

La quantité de suc gastrique sécrété en vingt-quatre heures est très-considérable.

Il faudrait se garder de conclure que la présence de l'acide suffise pour opérer la digestion, car la viande et le blanc d'œuf cuits ne sont pas solubles dans l'acide chlorhydrique dilué. L'observation a montré que si l'on fait une infusion de la membrane muqueuse de l'estomac et que l'on acidifie ce liquide, il dissout les matières albuminoïdes aussi bien que le suc gastrique. Les membranes muqueuses des autres organes ne jouissent pas de cette propriété.

C'est Wasmann qui le premier a retiré de la muqueuse de l'estomac le principe actif de cette transformation. C'est une substance albuminoïde; elle est connue sous les noms de *pepsine*, de *chymosine* ou encore de *gastérase*.

On prépare ordinairement la pepsine avec la membrane muqueuse de l'estomac d'un animal récemment tué. Elle contient alors du phosphate de chaux et plusieurs autres substances.

On détache la membrane muqueuse, on la lave, on la fait macérer vers 35° dans de l'eau, puis on filtre. On verse dans la liqueur une solution de sublimé corrosif, on recueille le dépôt, puis on le décompose par un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure est séparé par le filtre, et la liqueur contenant la pepsine est évaporée à sec à une basse température.

La pepsine s'obtient moins impure avec le suc gastrique. Quelquefois on se contente de verser dans le suc gastrique filtré 10 à 12 fois son volume d'alcool à 90°. Il se forme des flocons blancs qu'on peut purifier par une dissolution dans l'eau et par une précipitation au moyen de l'alcool.

La meilleure méthode est celle de Schmidt. On neutralise le suc gastrique par de l'eau de chaux, on filtre, on évapore à consistance de sirop, et on précipite par l'alcool concentré. On redissout la pepsine dans l'eau, on la précipite par le bichlorure de mercure, et on traite le dépôt comme nous l'avons indiqué plus haut.

Il est clair que suivant qu'on emploiera dans la thérapeutique la pepsine préparée par l'une ou l'autre de ces méthodes on obtiendra des résultats fort différents, et c'est ce qui explique les faits contradictoires publiés sur cette matière dans ces temps derniers.

La pepsine forme une substance gommeuse, jaunâtre, soluble dans l'eau. Dissoute dans 50 à 60,000 parties d'eau acidulée, elle dissout en six à huit heures le blanc d'œuf coagulé par la chaleur. Seule elle est sans pouvoir dissolvant.

La chaleur ne coagule pas la pepsine, mais lui enlève sa faculté digestive. L'acétate de plomb, le sublimé corrosif, l'alcool et le tannin la précipitent.

La pepsine peut à elle seule coaguler le lait.

La réunion de la pepsine et de l'acide est nécessaire à la digestion stomacale. On a remplacé avec succès les acides de l'estomac par la plupart des autres acides. On peut très-facilement produire des digestions artificielles avec de la pepsine et une dose convenable d'acide, ou mieux avec du suc gastrique lui-même; si la proportion d'acide est trop forte, l'action s'arrête, dans d'autres cas on l'active en ajoutant un peu d'acide au mélange. La température la plus convenable est de 38 à 40°, le travail est très-lent à 50° et à 12°, il est nul à 100° et à 5°.

L'albumine liquide ne se coagule pas dans l'estomac, elle se dissout, et la dissolution n'est pas coagulable par la chaleur et par les acides. L'albumine cuite se change en une matière molle nacrée, puis en une sorte de pulpe qui se dissout peu à peu.

La fibrine est attaquée plus énergiquement que l'albumine par le suc gastrique, ce qui tient vraisemblablement à ce que la fibrine est neutre, tandis que l'alcali de l'albumine sature l'acidité du suc gastrique et arrête son action. La fibrine du sang est attaquée plus rapidement que la fibrine des muscles; elle se gonfle d'abord, puis elle se change en une poudre grise qui se dissout. Le gluten se dissout très-facilement. La caséine liquide se coagule, puis se dissout à la façon de l'albumine cuite.

Le suc gastrique, en raison de son acidité, dissout la plupart des sels.

Le suc gastrique agit sur les matières albuminoïdes, non pas seulement en les désagrégeant, ou même en les dissolvant, mais encore en les transformant. Les produits de transformation varient, paraît-il, avec la matière albuminoïde; on désigne sous les noms de *peptones* (Lehmann) ou d'*albuminoses* (Mialhe), les produits finaux de ces transformations.

Ils sont solubles dans l'eau. Ils ne sont pas coagulés par la chaleur, comme l'albumine. Ils sont précipités par l'alcool, le sublimé, le tannin. Ils sont immédiatement et énergiquement

absorbés par les membranes et par les parois des vaisseaux, tandis que l'albumine en solution ne les traverse que difficilement.

M. Meissner a distingué trois variétés de peptones :

Peptone a. Elle précipite par l'acide nitrique et par le prussiate jaune de potasse additionné d'acide acétique.

Peptone b. Elle ne précipite que le premier de ces réactifs.

Peptone c. Elle ne précipite ni l'un ni l'autre.

Le suc gastrique ne dissout pas toutes les matières azotées des aliments. Une partie échappe à son action et ne se transforme que dans les intestins. On admet, en général, que le suc gastrique n'agit pas sur les matières grasses; d'après quelques physiologistes, il les émulsionnerait légèrement, ou même il saponifierait les corps gras neutres.

La fécule et l'amidon ne sont pas transformés par le suc gastrique, mais il paraît démontré que la salive peut continuer son action sur ces matières en présence du suc gastrique.

Il résulte des recherches de MM. Bouchardat et Sandras que le suc gastrique intervertit le sucre de cannes. Cette action est due à l'acide qu'il renferme.

Le suc gastrique des personnes diabétiques renferme du sucre. Dans le catarrhe de l'estomac la sécrétion muqueuse est très-forte, et il se forme divers acides organiques.

FOIE. BILE.

353. On sait depuis longtemps que le foie sécrète la bile. M. Cl. Bernard a démontré récemment que cet organe produit du sucre.

Le foie n'est pas une poche; c'est une glande formée de petites cellules de forme polyédrique irrégulière, dont le diamètre est voisin de 1/40 de millimètre. Ces cellules se réunissent pour former des lobules sur lesquels viennent s'épanouir les derniers rameaux de la veine porte, et desquels partent une foule de petits canaux, appelés *canaux biliaires*, formés d'une membrane épithéliale. La bile paraît être sécrétée par cet épithélium; la matière génératrice du sucre s'élabore dans les cellules. La bile se réunit dans le canal hépatique, qui se divise en deux branches : la première va directement au duodenum, la seconde, appelée *canal cystique*, conduit la bile dans une poche membraneuse, qui est la vésicule biliaire ou la vésicule du fiel.

d'où elle passe dans le duodenum. Nous distinguerons donc la bile hépatique ordinaire et la bile cystique.

Le foie reçoit aussi l'artère hépatique et des faisceaux de nerfs. Il s'en échappe des canaux lymphatiques et un système de veines, les veines sushépatiques.

On a extrait du foie, outre la bile, de la glucose, une matière analogue à l'amidon, appelée le *glycogène*, des corps gras, et divers produits azotés, la leucine, la tyrosine et la xanthine. Enfin, on y trouve des sels métalliques et les autres corps introduits accidentellement dans l'organisme; c'est pourquoi l'on doit toujours dans les recherches toxicologiques opérer sur le foie plutôt que sur tout autre organe.

La quantité de bile sécrétée est considérable. Ainsi les cochons d'Inde sécrètent en vingt-quatre heures une quantité de bile pesant environ deux mille fois plus que leur foie. Pour l'extraire on vide la vésicule biliaire, ou bien on lie les vaisseaux biliaires et on pratique des fistules.

La bile cystique est plus concentrée que la bile hépatique. Elle forme un liquide visqueux, filant, amer, d'une odeur musquée, d'une couleur verdâtre ou brune. Sa densité est 1,02 environ.

Sa réaction normale est alcaline. Elle est coagulée par les acides; le coagulum est formé par deux acides, l'acide taurocholique et l'acide cholique ou glycocholique.

La bile contient de 10 à 17 pour 100 de principes solides chez l'homme; on en rencontre un peu moins dans la bile du bœuf et du porc. La moitié ou les deux tiers de ce résidu sont formés par des combinaisons des deux acides que nous venons de nommer avec diverses bases, presque exclusivement la soude.

La bile est donc en grande partie un véritable savon, elle mousse par l'agitation. Les autres principes solides de la bile sont : un corps organique neutre, nommé la *cholestérine*, une matière colorante, des corps gras neutres et des sels; on y trouve quelquefois de l'urée.

M. Strecker en a extrait une base, qu'il a nommée la *choline*. Cette matière est identique à la *névrine*, que l'on a retirée du cerveau et du jaune d'œuf. M. Wurtz a montré que le glycol chlorhydrique peut fixer de la triméthylamine, et que le produit obtenu est le chlorhydrate de choline ou de névrine. Sa formule est $C^{10}H^{15}AzO^{10}$.

La cholestérine y entre pour 26 à 30 pour 100, et les matières minérales pour 6 à 12.

Les cendres de bile de bœuf ont fourni à Weidenbusch :

Chlorure de sodium.....	27,70
Phosphate de soude..	16,00
» potasse.....	7,50
» chaux.....	3,02
» magnésie....	1.52
Oxyde de fer.....	1 52
Silice.....	0,36

La bile de bœuf renferme beaucoup d'acide glycocholique. L'acide taurocholique abonde dans la bile de la plupart des poissons. La bile de porc paraît contenir d'autres acides.

Les acides de la bile n'ont été rencontrés que dans cette sécrétion ; on ne les a pas obtenus artificiellement.

354. **Acides de la bile.** — Pour préparer les deux acides de la bile on verse dans ce liquide de l'acétate neutre de plomb, qui précipite seulement l'acide glycocholique à l'état de sel de plomb. On recueille ce composé, on le lave, on le fait bouillir avec de l'alcool à 85°, et on filtre la liqueur bouillante. On la soumet à un courant d'hydrogène sulfuré, pendant qu'elle est encore tiède, on jette le sulfure de plomb sur un filtre, et on le lave jusqu'à ce que le liquide se trouble. L'acide se précipite ; on le purifie par l'eau bouillante.

Le taurocholate alcalin n'a pas été précipité par l'acétate de plomb. On ajoute à la liqueur du sous-acétate de plomb jusqu'à ce que le précipité prenne la consistance d'un emplâtre ; on recueille ce précipité, on le lave, et on le met en suspension dans l'eau. On dirige dans le liquide un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre pour séparer ce dernier, et on évapore la liqueur. L'acide taurocholique se dépose en poudre blanche.

L'acide glycocholique, $C^{52}H^{43}AzO^{12}$, forme des aiguilles blanches, assez solubles dans l'alcool. Il faut 100 p. d'eau bouillante et 300 p. d'eau froide pour le dissoudre. Il fournit avec les solutions alcalines et avec la baryte des sels solubles cristallisables.

Les liqueurs alcalines bouillantes le dédoublent en acide cholalique et en glycocolle par fixation d'eau :

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{acide glycocholique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{glycocolle.}} + \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{acide cholalique.}}.$$

Par ébullition avec l'acide chlorhydrique, il fournit divers produits successifs :

de l'acide cholonique, $C^{52}H^{41}AzO^{10}$ et de l'eau,
de l'acide choloïdique, $C^{48}H^{38}O^{8}$, et du glycocolle,
de la dyslisine, $C^{48}H^{36}O^{6}$, du glycocolle et de l'eau.

L'acide taurocholique, $C^{52}H^{45}AzO^{12}S^{2}$, fixe deux équivalents d'eau lorsqu'on le fait bouillir avec des solutions alcalines. Il se forme de l'acide cholalique et de la taurine :

$$C^{52}H^{45}AzO^{14}S^{2} + H^{2}O^{2} = C^{48}H^{40}O^{10} + \underbrace{C^{4}H^{7}AzO^{6}S^{2}}_{\text{taurine.}}.$$

355. **Taurine,** $C^{4}H^{7}AzO^{6}S^{2}$. — Cette substance se prépare en faisant bouillir la bile du bœuf avec un excès d'acide chlorhydrique. On ajoute alors à la liqueur cinq ou six fois son poids d'alcool bouillant, et on laisse refroidir lentement. La taurine, qui est à peu près insoluble dans l'alcool, se sépare en prismes rhomboïdaux incolores.

La taurine a été produite artificiellement par M. Strecker, en chauffant à 220° de l'iséthionate d'ammoniaque. Ce sel perd deux équivalents d'eau et donne de la taurine :

$$AzH^{4}O, C^{4}H^{5}S^{2}O^{7} = H^{2}O^{2} + C^{4}H^{7}AzS^{2}O\ ;$$

Ce corps est donc un amide comme le glycocolle.

La taurine se rencontre dans les muscles de certains mollusques (*Valenciennes* et *Fremy*).

356. **Cholestérine,** $C^{52}H^{44}O^{2}$, 2 HO. — Cette substance est très-répandue dans l'organisme animal. Elle forme la presque totalité des calculs biliaires; on l'a rencontrée dans le sang, dans le jaune d'œuf et dans le cerveau. On l'extrait facilement des calculs biliaires. Il suffit de les réduire en poudre fine, de les mettre en suspension avec du noir animal dans de l'alcool, et de porter ce mélange à l'ébullition. On filtre au bout de quelque temps : la cholestérine se dépose par le refroidissement.

M. Berthelot a montré que la cholestérine était rangée à tort parmi les corps gras neutres; elle n'est pas saponifiable. Il la considère comme un alcool monoatomique,

$$\left.\begin{matrix} C^{52}H^{43} \\ H \end{matrix}\right\} O^{2}.$$

Il en a préparé les éthers, par l'action des acides :

Éther acétique. $\left.\begin{matrix} C^{52}H^{43} \\ C^{4}H^{3}O^{2} \end{matrix}\right\} O^{2}.$

Cet alcool est déshydraté par l'acide phosphorique il donne alors l'hydrocarbure,

$C^{52}H^{42}$, cholestérylène.

Fig. 99.

La cholestérine lore, privée d'od saveur, cristallisa bles rhomboïdale brillantes, fusible volatiles à 360°. I dissout pas, elle dans l'alcool bo dans l'éther. Ell gauche le plan d tion de la lumièr soluble dans les lates.

Chauffée avec gouttes d'acide nit jaunit, et si l'on t matière jaune avec de l'ammoniaque, elle prend rouge.

Rôle de la cholestérine. — D'après M. Flint la ch est une matière excrémentitielle qui résulte de la désas de la matière nerveuse. Elle est absorbée par le sang, est éliminée dans le foie. Pendant la digestion elle se gée en une substance nommée *stercorine*, et évacuée dans les fèces; aussi, quand la cholestérine n'est pas dans l'intestin, on observe un arrêt dans la produc stercorine. Suivant M. Flint la rétention de la cholest le sang constituerait une affection grave (*cholestérémi* rable à la rétention de l'urée. La cholestérine constitu un véritable poison du sang; ses effets se porteraient veau. Il faudrait distinguer cette affection de la jaunisse la cholestérémie peut être accompagnée ou non acc d'ictère. Dans l'ictère simple, la proportion de cholest n'être pas accrue, et le foie l'élimine du sang. Dans graves, il y a rétention plus ou moins complète de la la cholestérémie le foie ne fonctionne plus comme a mination de la cholestérine, et alors ce principe s dans le sang : l'auteur en a trouvé jusqu'à 1,85 pour corps agit sur le cerveau, et produit le coma, puis la

expériences toutes récentes n'ont pas encore reçu de vérification.

Matières colorantes de la bile. — La bile fournit deux matières colorantes : l'une rouge brun, appelée *bilirubine, cholépyrrhine,* ou *bilifulvine*; l'autre verte, nommée la *biliverdine.*

Bilirubine, $C^{32}H^{18}Az^2O^6$. — Pour la préparer on agite de la bile fraîche avec du chloroforme : la bilirubine se dissout, et se dépose par l'évaporation en cristaux rouges orangés.

Cette matière se dissout dans les alcalis. Elle forme avec la chaux des espèces de laques que l'on rencontre parfois dans l'organisme (*pigment biliaire*).

La bilirubine et l'hématoïdine, qui se forme par l'altération de l'hématine du sang, ont la même forme cristalline et jouissent de propriétés semblables.

On a trouvé cette substance dans les cellules du foie, dans les kystes de cet organe, dans les hémorragies du cerveau, dans des placentas de chiens.

Biliverdine. — La biliverdine, $C^{32}H^{20}Az^2O^8$, paraît être un produit d'altération de la bilirubine. Elle se forme d'abord dans la putréfaction de la bile, puis elle s'altère elle-même, et se transforme en biliprasine, $C^{32}H^{22}Az^2O^6$.

Les matières colorantes de la bile et la bile elle-même traitées par l'acide nitrique concentré et nitreux se colorent d'abord en vert; la teinte devient bleue, violette, rouge, et enfin jaune.

Rôle de la bile. — La bile n'est pas simplement extraite du sang par le foie, mais elle s'y élabore : en effet on ne trouve les acides de la bile dans aucune autre partie du corps, et le sang, en passant dans le foie, y perd sa fibrine, et s'y appauvrit en albumine. On a prouvé directement, au reste, que la bile se forme dans le foie en enlevant cet organe à des grenouilles; on ne trouvait plus dans leur sang les acides de la bile. En outre, dans les maladies où la sécrétion biliaire est entravée, il ne se produit jamais d'ictère.

La bile neutralise le suc gastrique. Cette saturation ne peut pas être complète, car l'acide du suc gastrique doit mettre en liberté les acides de la bile, et il ne serait pas impossible que ces acides n'eussent une certaine utilité dans l'intestin.

La bile est sans action sur la digestion des substances amylacées; elle concourt à la digestion des corps gras. MM. Schmidt et Bidder ont constaté que des chiens assimilent par kilogramme et par heure dans les conditions ordinaires $0^{gr},465$ de graisse,

tandis qu'ils n'en absorberaient que $0^{gr},093$ lorsqu'on leur enlèverait la bile par une fistule. Le chyle du chien nourri avec de la graisse contient au moins 3 pour 100 de matières grasses; si l'on supprime l'action de la bile par une fistule, cette quantité descend au-dessous de 1 pour 100.

Chacun sait qu'on se sert de la bile pour enlever les taches de graisse. Lorsqu'on agite de la bile avec de l'huile, il se fait une émulsion rapide et persistante. D'ailleurs l'acide taurocholique dissout les corps gras.

Enfin la bile possède une action physique sur les corps gras : les huiles s'élèvent dans un tube capillaire, mouillé avec de la bile, à une hauteur plus grande que si ce tube a été humecté d'eau. Néanmoins la bile n'est pas absolument indispensable, car des animaux portant une fistule biliaire peuvent vivre si l'on augmente considérablement leur nourriture.

La bile est sans action sur les matières albuminoïdes à l'état naturel, mais il paraît démontré que ce corps agit sur les produits azotés qui n'ont pas été complétement modifiés, et rendus absorbables par le suc gastrique.

On trouve de la bile dans tout l'intestin grêle, elle s'attache aux replis de l'intestin sous forme d'une matière gluante qui retient les aliments non absorbés, et facilite leur réaction sur les liquides intestinaux.

La bile ne se rencontre plus dans le gros intestin, mais on y trouve de l'acide cholalique, de la taurine, de la dislysine; le glycocolle n'y a pas été décelé. Les excréments contiennent encore de la taurine, de la dislysine et de l'acide cholalique; mais M. Seyler, en recueillant ce dernier acide dans les excréments, a démontré qu'une grande partie avait disparu dans l'intestin.

La bile paraît aussi empêcher la putréfaction des matières dans l'intestin.

La bile est donc plutôt une sécrétion qu'une excrétion, c'est-à-dire plutôt un produit utile qu'un corps inutile. Il est possible qu'elle joue les deux rôles, car si les acides taurocholique et glycocholique sont formés dans le foie, cela n'est pas démontré pour la cholestérine, qu'on trouve dans le sang et qui peut être éliminée simplement par la bile.

Nous sommes encore peu renseignés sur la formation des principes immédiats de la bile. On doit à M. Lehmann une hypothèse ingénieuse et vraisemblable sur la génération des acides de la bile. Selon lui, les matières grasses, l'oléine surtout, joue-

raient un rôle important dans leur production. En effet, l'acide cholalique se dédouble, comme l'acide oléique au contact des alcalis, en acétate et en palmitate. De plus, le sang perd de la graisse en passant dans le foie ; la bile augmente lorsque l'alimentation est riche en matières grasses et azotées, enfin la graisse augmente lorsque la bile diminue et elle diminue, lorsque la bile augmente.

Les bases auxquelles sont unis ces acides proviennent du sang, car il est démontré que le sang au sortir du foie renferme moins de sel qu'à son entrée.

L'azote fixé dans ces acides, dans la taurine, dans le glycocolle, provient des matières albuminoïdes, puisque le sang en traversant le foie y laisse une quantité notable de ces substances.

Le soufre de ces produits a la même origine. Enfin, l'analogie de la bilirubine avec l'hématoïdine, produite par l'altération de l'hématine du sang, semble montrer que la matière colorante de la bile se forme aux dépens de l'hématine.

La sécrétion biliaire augmente deux ou trois heures après le repas, et va croissant jusqu'à la treizième ou quatorzième heure. La nourriture végétale produit moins de bile et de la bile moins concentrée que l'alimentation animale.

Les corps gras mêlés à des substances azotées augmentent à la fois cette sécrétion et sa richesse en principes solides. L'ingestion de l'eau en grande quantité paraît produire le même effet. Le carbonate de soude diminue cette sécrétion.

L'ingestion du calomel augmente la sécrétion de la bile.

Les matériaux de la bile diminuent dans le diabète, dans les affections tuberculeuses, dans l'hydropisie et dans le typhus.

Ils augmentent chez les cholériques et dans les maladies qui paralysent la circulation du sang, dans les maladies du cœur et de l'abdomen. La sécrétion biliaire diminue dans les fièvres.

357. **Calculs biliaires.** — On les distingue en calculs biliaires ou cystiques, calculs hépathiques, et calculs hépato-cystiques, suivant qu'ils se forment dans la vésicule biliaire, dans le foie ou dans le canal cholédoque.

Ils sont composés de cholestérine, mêlée aux matières colorantes de la bile et à du mucus; la cholestérine y entre souvent pour 80 pour 100. Pour en retirer la cholestérine on traite le calcul réduit en poudre par de l'alcool bouillant : il se sépare par le refroidissement de belles lames nacrées de cholestérine.

On reconnaîtra la présence de la bile dans un liquide en le mélangeant peu à peu à la moitié ou aux deux tiers de son vo-

lume d'acide sulfurique concentré, puis en ajoutant à ce liquide quelques gouttes d'une dissolution formée avec 1 p. de sucre et 4 p. d'eau. L'agitation du mélange produit une couleur violette intense (*Pettenkofer*).

La bile de bœuf (*fiel*) est employée pour le dégraissage. On évite sa putréfaction en la faisant bouillir et en l'évaporant à consistance d'extrait.

Nous parlerons de la glycogénie lorsque nous traiterons de la nutrition.

SUC PANCRÉATIQUE.

358. On donne le nom de *pancréas* à une glande en grappe constituée par des lobules dont les plus petits sont formés de vésicules arrondies. Cette glande sécrète un liquide appelé le suc *pancréatique*, qui vient se réunir dans un canal unique, nommé le *canal de Wirsung*. Elle offre la plus grande ressemblance avec les glandes salivaires, et le suc pancréatique a de l'analogie avec la salive : aussi la désigne-t-on quelquefois sous le nom de *glande salivaire abdominale*.

Le suc pancréatique est un liquide presque limpide et incolore, un peu visqueux; il est de saveur salée. Sa densité est très-variable, parce qu'il peut contenir des proportions très-inégales de matières solides; on en a trouvé jusqu'à 11 pour 100. Ces corps sont en grande partie de nature organique.

Sa réaction est alcaline. Le principe le plus important de ce suc est une matière albuminoïde, qu'on a nommée la *pancréatine*. On y rencontre aussi une substance analogue à la diastase, une substance grasse, de la leucine, de la tyrosine, de la xanthine, et divers sels, parmi lesquels sont des sulfates et des chlorures. L'alcali qui lui communique sa réaction basique est la soude.

Ce suc doit à la pancréatine la propriété de se coaguler par la chaleur, par l'alcool et par les acides. Ces réactions ont fait supposer autrefois que le principe albuminoïde de ce suc est de l'albumine ; mais il n'en est rien, car le coagulum formé par l'alcool est susceptible de se redissoudre dans l'eau, et reprend l'aspect visqueux et les caractères du suc pancréatique.

MM. Bouchardat et Sandras ont constaté que le suc pancréatique renferme une matière, analogue à la diastase végétale et à la diastase salivaire, qui jouit de la propriété de transformer l'amidon en dextrine et en glucose.

Le suc pancréatique est abondamment sécreté pendant la digestion, il s'en écoule à peine le reste du temps. Le maximum de production a lieu trois à quatre heures après le repas.

359. **Rôle de ce suc.** — Ce suc paraît agir sur les trois classes d'aliments organiques. Il émulsionne rapidement les corps gras neutres, et il est susceptible même de les saponifier. L'action est rapide vers 35°, elle a lieu plus faiblement à une température basse; elle est arrêtée par les acides : aussi l'acidité du suc gastrique doit-elle ralentir son effet. On a reconnu, d'ailleurs, que les corps gras neutres prédominent sur les acides gras dans le chyle et, par conséquent, nous admettrons que le suc pancréatique rend les graisses assimilables en les émulsionnant. La bile et le suc intestinal partagent avec lui cette propriété, car on a constaté que le chyle renferme des corps gras émulsionnés après la ligature du canal de Wirsung.

D'après M. L. Corvisart, le suc pancréatique dissout son poids de fibrine et la transforme en un produit assimilable analogue aux peptones de l'estomac. Ce suc ne paraît agir que si les peptones résultant de la digestion stomacale ont été absorbées; en outre, il agit à lui seul quel que soit l'état du liquide, tandis que la pepsine a besoin du concours d'un acide.

Enfin, et cela paraît être son principal rôle, le suc pancréatique est l'agent principal de la transformation des aliments féculents (*MM. Bouchardat et Sandras*).

La transformation de l'amidon en glucose est lente, car on retrouve des féculents dans les intestins vingt-quatre heures après un repas féculent. Il est vraisemblable qu'il n'y a qu'une petite quantité de l'amidon qui soit absorbée à l'état de glucose, la majeure partie est absorbée dans l'état de santé sous forme de dextrine. La transformation se continue, une fois l'absorption accomplie, sous l'influence du ferment qui est absorbé en même temps que la dextrine.

Le suc pancréatique s'altère rapidement au contact de l'air.

M. Cl. Bernard a constaté qu'une infusion de pancréas ou une solution de suc pancréatique prend, quelque temps après avoir été abandonnée à l'air, une coloration rouge intense lorsqu'on lui ajoute de l'eau de chlore.

SUC INTESTINAL.

360. *Ce liquide est un produit* complexe lors même qu'on lie les *canaux qui amènent la bile* et le suc pancréatique, parce qu'il y

plusieurs sortes d'appareils glanduleux qui déversent du liquide sur le long parcours de l'intestin; les plus nombreux sont les glandes en tube de Lieberkühn. Colin a montré en outre qu'il renferme du mucus ; ce physiologiste est arrivé, en liant deux points de l'intestin grêle à 2 mètres de distance, à se procurer une centaine de grammes du suc des glandes de Lieberkühn, et après en avoir séparé le mucus par le dépôt, suivi de la filtration, il en a constaté les propriétés.

C'est un liquide limpide, à peine coloré en jaune, assez mobile, dont la densité est de 1,010 et dont la réaction est très-alcaline. Saturé par un acide, il se coagule par la chaleur. Il est coagulé par l'alcool, il précipite par l'acétate de plomb.

Ce suc continue la transformation des féculents en dextrine et en sucre et l'émulsion des corps gras. Quoique doué de réaction alcaline, il agit sur les matières albuminoïdes. Ainsi, d'après MM. Bidder et Schmidt, de la viande et de l'albumine cuites, enfermées par des ligatures dans l'intestin, se ramollissent, se dissolvent et se digèrent; en conséquence, le suc intestinal complète la digestion des produits azotés. On n'en connaît pas le principe actif.

Tous les aliments sont alors absorbables. Ils sont enlevés par des vaisseaux spéciaux, les chylifères et les veines intestinales. On aperçoit facilement les chylifères lorsqu'ayant tué un chien, trois ou quatre heures après le repas, on examine la surface intestinale. Ce sont de petits canaux, extrêmement nombreux, ramifiés à l'infini; ils sont à ce moment gonflés par un liquide émulsif qui les fait paraître blancs. MM. Bouchardat et Sandras ont parfaitement constaté que cette émulsion renferme beaucoup de corps gras neutres non saponifiés. Les chylifères se terminent au canal thoracique qui porte ce liquide (*le chyle*) dans la veine sous-clavière gauche.

Les chylifères absorbent aussi une petite quantité des produits de la transformation des aliments féculents et azotés, mais ce rôle est dévolu surtout aux veines intestinales.

Les veines intestinales (système de la veine porte) n'absorbent que de très-faibles proportions des aliments gras, mais la majeure partie des produits solubles dans lesquels la digestion a transformé les principes féculents et albuminoïdes et les sels solubles. Si l'on nourrit un animal avec des féculents et qu'on recueille pendant la digestion du sang de la veine porte et du chyle, le premier est beaucoup plus riche en glucose que le second. Pareillement, J. Béclard a constaté que si l'on analyse

sang de la veine porte pendant la digestion, il est riche en albumine et pauvre en globules graisseux. Les veines sont aussi la voie par laquelle l'eau pénètre dans le sang; il en est de même pour les matières odorantes et colorantes, pour les sels solubles, pour les poisons.

Les gaz de l'estomac sont formés d'acide carbonique, d'azote, d'hydrogène et d'oxygène. Dans les intestins on trouve surtout de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Dans le gros intestin ces gaz sont mêlés à du protocarbure d'hydrogène, et à de l'hydrogène sulfuré; le protocarbure atteint jusqu'à 50 pour 100 de ce volume lorsque l'alimentation est végétale.

Les excréments renferment 10 à 25 pour 100 de matières solides contenant 6 à 7 pour 100 de matières minérales. Traités par l'alcool bouillant, ils fournissent une substance blanche cristalline, appelée l'*excrétine*.

On y rencontre des phosphates calcaire et magnésien, un peu de silice, des corps gras, les produits du dédoublement des acides de la bile, de l'épithélium, le tissu des végétaux qui ont servi de nourriture, etc.

L'usage des préparations ferrugineuses les colore en vert noirâtre (*sulfure de fer*). L'emploi du calomel leur donne une teinte vert clair. S'ils renferment du sang, leur nuance est couleur de goudron ou noire.

Les excréments des cholériques contiennent de l'albumine coagulée, des corpuscules cystoïdes, et beaucoup de chlorures. Dans la dyssenterie, dans la maladie de Bright on y trouve de l'albumine soluble. Dans le catarrhe du gros intestin on y rencontre du mucus. On a signalé dans les excréments muqueux la présence de l'alloxane, produit d'oxydation de l'urée.

361. **Concrétions intestinales.** — Elles renferment une proportion considérable de corps gras, une matière analogue à la fibrine, du phosphate de chaux et du chlorure de sodium.

On donne le nom de *bézoards* à des concrétions intestinales que l'on rencontre dans les gazelles et dans les chèvres. Ils sont formés, soit d'un acide organique, l'acide *ellagique*, soit de phosphates calcaire et ammoniaco-magnésien.

RÉSUMÉ DE LA DIGESTION.

362. En résumé, les aliments sont divisés dans la bouche par l'action de la langue, des dents et de la salive. Le bol ali-

mentaire formé traverse un canal élastique appelé l'*œsophage* et arrive dans l'*estomac*, où s'opère la digestion d'une grande partie des principes azotés par l'action du suc gastrique; la majeure partie de ces principes, devenus assimilables, est absorbée par les parois de la poche stomacale, et les autres aliments sont chassés dans le *duodenum*. Là s'opèrent l'émulsion des graisses et la transformation de l'amidon en sucre sous l'influence de la bile du suc pancréatique. Ce dernier produit aussi la digestion des principes azotés.

Les aliments modifiés par ces actions diverses constituent le *chyme*. Ils arrivent alors dans l'intestin *grêle*, tube qui a une longueur très-grande chez les herbivores, une longueur plus faible chez les omnivores (sept fois la longueur du corps chez l'homme), une longueur moindre encore chez les carnivores. Ils cheminent dans l'intestin par suite d'un mouvement *vermiculaire*, et y reçoivent le suc *intestinal*, qui termine la transformation de l'amidon en sucre, la dissolution des matières albuminoïdes et l'émulsion des graisses. Les vaisseaux chylifères absorbent presque exclusivement ces dernières, tandis que ce sont les veines intestinales qui absorbent les produits solubles résultant de la transformation des corps féculents et albuminoïdes.

L'absorption des produits liquides de la digestion et, en général, l'absorption des liquides s'opère au moyen d'un mécanisme très-complexe. La diffusion (37) y joue le rôle principal; en effet, les membranes animales sont constituées par des matières colloïdes à travers lesquelles la diffusion de l'eau et des corps cristalloïdes se fait avec une extrême rapidité.

ABSORPTION.

CHYLE. LYMPHE.

363. On donne le nom de *vaisseaux lymphatiques* à un système extrêmement considérable de petits canaux très-ramifiés qui ont pour rôle d'absorber certains principes formés dans les diverses parties de l'organisme, et de les transformer en un liquide nommé la *lymphe*, qui est ensuite versé dans le sang par les veines. On a étudié surtout la lymphe qui s'écoule spontanément des blessures.

Parmi ces vaisseaux lymphatiques nous distinguerons les

chylifères, qui partagent avec les veines intestinales la mission d'absorber les produits de la digestion.

Il se déverse dans le sang une quantité très-considérable de lymphe et de chyle ; ce qui prouve que les liquides du corps (lymphe, chyle, sang) se transforment sans cesse les uns dans les autres. Ces divers liquides ont beaucoup d'analogie : ils sont animés d'un mouvement circulatoire ; ils sont formés d'un liquide (*sérum*) dans lequel flottent des *globules* susceptibles de se réunir en *caillot* ; enfin, leur composition est analogue. Il n'y a guère de différence que dans la proportion de leurs éléments.

Le chyle est un liquide lactescent contenu dans des vaisseaux lymphatiques spéciaux. Il est recueilli par les villosités des intestins ; il se rend dans les ganglions mésentriques, où il subit une première modification sous l'influence du sang qu'il y rencontre, et de là il passe dans le canal thoracique, où l'on peut le recueillir en ouvrant ce canal et le liant près de son embouchure dans la veine sous-clavière ; mais à ce point il a déjà subi une élaboration, et il est mélangé à de la lymphe venant des divers points de l'organisme.

Le chyle d'un animal à jeun est jaunâtre ; pendant la digestion, surtout dans une alimentation grasse, il est lactescent. Ce sont les corps gras qui lui donnent cet aspect, car si on l'agite avec de l'éther l'état laiteux disparaît. Il a une odeur et une saveur faibles, sa réaction est légèrement alcaline.

Le chyle contient en suspension, outre les corps gras, des globules à noyau (*globules du chyle*), d'autres corps granuleux, et des globules du sang.

Il renferme de la fibrine, de l'albumine, de l'urée. On n'est pas bien certain qu'il contienne de la caséine ; cependant l'albumine du chyle est plus alcaline que l'albumine ordinaire ; le sérum du chyle se recouvre d'une pellicule pendant l'évaporation, il ne se coagule qu'en petits flocons et l'acide acétique le précipite partiellement. Soustrait à l'action vitale, il se coagule en dix à quinze minutes en donnant un caillot gélatineux baignant dans un liquide albumineux ; cette coagulation est due à la fibrine.

La lymphe est un liquide opalin, salé. Sa réaction est alcaline, et paraît due, comme l'alcalinité du chyle, à une matière analogue à la caséine. Elle renferme des cellules à noyaux (*globules de la lymphe*), de la fibrine, de l'albumine, de l'urée, des corps gras, des sels et notamment des lactates.

Elle se coagule après quelques minutes d'exposition à l'air et donne un caillot, petit, mou, coloré en rose par des globules du sang.

Rées a trouvé la composition suivante au chyle et à la lymphe d'un âne :

	Chyle.	Lymphe.
Eau	90,237	96,536
Albumine	3,516	1,200
Fibrine	0,370	0,120
Extrait soluble dans l'eau et dans l'alcool.	0,332	0,240
» » seule	1,233	1,319
Sels (chlorures, sulfates, phosphates, carbonates alcalins)	0,711	0,585
Oxyde de fer		
Matières grasses	3,601	traces
	100,000	100,000

Le chyle est donc plus riche que la lymphe en matières grasses et en matériaux solides.

RESPIRATION.

SANG.

364. Le sang est non-seulement le liquide nourricier de l'organisme, il en est encore le fluide épurateur. Si d'une part il puise dans les profondeurs du corps les liquides élaborés par la digestion, et s'il emprunte à l'atmosphère son principe vital, l'oxygène, pour le faire réagir sur ces liquides, d'autre part il recueille dans les divers points les produits inutiles, et il les transporte aux organes chargés de leur élimination. Enfin le sang a pour office de répartir la chaleur dans le corps.

Ce liquide circule sans cesse dans les artères et dans les veines. Le sang artériel est rouge vermeil, le sang veineux est rouge brun. Son odeur varie un peu avec les espèces, elle est, paraît-il, plus accentuée chez le mâle que chez la femelle; l'acide sulfurique l'exalte d'après Barruel. Sa saveur est légèrement salée. Sa densité oscille entre 1,045 et 1,075, elle est assez voisine de 1,055. Il est doué d'une réaction alcaline qui est due à de la soude.

Lorsqu'on place sous le microscope un membre très-mince, comme la patte d'une grenouille, on voit que le sang est animé

d'un mouvement circulatoire rapide, qu'il est formé par un liquide incolore (*plasma*) dans lequel nagent des globules, en nombre immense, entraînés avec lui dans le torrent de la circulation. Les globules sont microscopiques, la plupart sont rouges, il y en a d'incolores.

On a fait un grand nombre d'analyses du sang. Les résultats varient, suivant la condition physiologique du sujet, mais les tableaux suivants donneront des résultats moyens.

	SANG VEINEUX	
	de l'homme.	*de la femme.*
Eau	780,00	791,00
Globules	140,00	127,00
Albumine	69,00	70,00
Fibrine	2,20	2,20
Matières extractives et sels	6,80	7,40
Séroline	0.02	0,02
Matière grasse phosphorée	0,49	0,46
Cholestérine	0,09	0,07
Savon	1,00	1,05
Perte	0;40	0,80
	1000,00	1000,00

Sels contenus dans 1000 gr. de sang :

Chlorure de sodium	3,10	3,90
Autres sels solubles	2,50	2,90
Fer	0.565	0,541
Phosphates	0,330	0,354

(MM. Becquerel et Rodier.)

Le sang au sortir du corps perd sa liquidité en quelques minutes, devient visqueux, et se change en une masse gélatineuse, qui se contracte peu à peu et laisse suinter des gouttes liquides qui se réunissent autour du coagulum, appelé le *caillot* ou le *cruor*. Ce caillot acquiert peu à peu de la consistance, et après dix à trente heures il cesse de se resserrer, et forme un pain assez compacte au milieu d'un liquide peu coloré, nommé le *sérum*.

Le sang veineux de l'homme en santé contient :

Sérum	870
Caillot	130
	1000

Chacune de ces deux parties constitutives du sang présente composition suivante :

Caillot.	Fibrine		3	130
	Globules	Hématosine	2	
		Matières albumineuses	125	
Sérum.	Eau			790
	Albumine			70
	Oxygène			10
	Azote			
	Acide carbonique			
	Matières extractives			
	Graisse phosphorée			
	Cholestérine			
	Séroline			
	Acide margarique			
	Chlorure de sodium			
	Chlorure de potassium			
	Chlorhydrate d'ammoniaque			
	Carbonate de soude			
	Carbonate de chaux			
	Carbonate de magnésie			
	Phosphate de chaux			
	Phosphate de soude			
	Phosphate de magnésie			
	Sulfate de potasse			
	Lactate de soude			
	Sels à acides gras fixes			
	Sels à acides gras volatils			
	Matière colorante jaune			
				1000

(M. Dumas.)

Bien d'autres matières existent encore dans le sang. Dis d'une manière générale, qu'il renferme la plupart des princ immédiats qui entrent dans les tissus et dans les liquides de l ganisme.

Le sang, avons-nous dit, se coagule lorsqu'il est enlevé de la culation. Cette coagulation est due à la fibrine, car si l'on b sang avec des baguettes, on voit la fibrine s'y attacher sang a perdu la faculté de se coaguler. La fibrine est dans le vivant, soit en dissolution, soit en suspension. Le serum caillot n'est donc pas identique avec le plasma : celui-ci ferme de la fibrine, et le premier en est dépouillé.

La fibrine emprisonne les globules du sang et forme le caillot.

La cause du changement qui se produit dans la fibrine est encore inconnue. La coagulation n'est pas due à ce que le sang sorti de l'animal est en repos, ou se trouve refroidi, car en maintenant le sang en mouvement, en le conservant à la température du corps on n'en arrête pas la solidification. Elle n'est pas due à la présence de l'air, car on la voit se réaliser dans le vide et dans les autres gaz. Lorsque le sang se gèle, sa coagulation n'a pas lieu. Les acides coagulent le sang.

L'addition de l'albumine, de la caséine, du sucre et des solutions de sels alcalins produit le même effet, et même la coagulation est totalement arrêtée par les solutions concentrées de certains de ces sels, et notamment du sulfate de soude.

365. **Sérum. Plasmine.** — Lorsque l'on recueille le sang, au sortir de la veine de l'animal, dans une solution saturée de sulfate de soude, et qu'on jette sur un filtre, le liquide qui coule est incolore, tandis que si l'on filtre du sang défibriné, le liquide coule coloré. Dans le premier cas les globules sont restés sur le filtre, tandis que dans le second ils ont passé dans le liquide (*M. Denis*). Le liquide incolore est donc le sang débarrassé des globules, c'est-à-dire le plasma du sang dissous dans le sulfate de soude.

Si l'on additionne ce liquide de chlorure de sodium, il se colore et fournit des flocons d'une substance albuminoïde, qui, suivant M. Denis, est différente de l'albumine et de la fibrine. Il lui donne le nom de *plasmine*. Elle serait soluble dans l'eau et elle se dédoublerait en fibrine soluble et en fibrine insoluble avec la plus grande facilité. Ce point important n'a pas été soumis à d'autres expériences, et l'existence de la plasmine comme substance distincte n'est pas admise par tous.

Le sérum est surtout une dissolution d'albumine. Le sérum veineux paraît un peu plus aqueux que celui des artères.

Le sérum de la femme contient un peu plus d'eau que celui de l'homme. La proportion d'eau croît dans la plupart des maladies; l'inverse ne s'observe guère que dans certaines fièvres et dans le choléra.

L'abondance de l'albumine dans le sérum et en général dans le sang prouve que c'est cette substance qui est l'agent constitutif principal des liquides albuminoïdes et des tissus azotés de l'organisme. Sa proportion oscille entre 63 et 70 pour 1000,

elle augmente au moment de la digestion. Le sang veineux en contient davantage que le sang artériel. Sa quantité diminue généralement dans l'état de maladie; elle croît cependant, comme la fibrine d'ailleurs, dans les fièvres inflammatoires et chez les cholériques.

Les corps gras du sérum sont le plus souvent cristallisables, et c'est un mélange de ces substances qu'on désignait autrefois sous le nom de *séroline*. Il y a peu d'oléine et d'acide oléique. On y trouve de la stéarine, de la margarine, les deux acides correspondants, et de la cholestérine. Le sang veineux en contient plus que le sang artériel; le sang de la veine porte en renferme plus que celui de tout autre vaisseau.

Les corps gras augmentent pendant la digestion. Ils diminuent, en général, pendant les maladies, à l'exception de la cholestérine, dont la proportion s'accroît souvent. Le sang de la femme en renferme un peu plus que celui de l'homme.

La glucose existe toujours dans le sérum. Sa proportion est très-faible, elle s'élève pendant la digestion lorsque la nourriture est très-féculente. Le sang des veines hépatiques en renferme une proportion notable, tandis que le sang de la veine porte en contient à peine. Le sang des diabétiques n'en fournit guère que 0,05 pour 100; le sang normal en renferme au plus 0,0020.

Le sang le plus riche en sels est celui de la veine porte. Le sang artériel en contient davantage que le sang veineux.

Une diminution notable dans la quantité de chlorure de sodium ingérée amène un trouble grave dans la santé.

Bien d'autres matières ont été signalées dans le sérum. Les unes s'y rencontrent constamment : ce sont l'urée, l'acide urique, l'acide hippurique, la créatine, la créatinine, la caséine, l'acide acétique, la dextrine et le glucose, la peptone, les chlorures de sodium et de potassium, le carbonate, le phosphate de soude, le sulfate de soude et celui de potasse.

MM. Prevost et Dumas ont constaté la présence de l'urée dans le sang, après la suppression de la sécrétion urinaire. L'existence de ce corps dans le sang normal a été reconnue par divers expérimentateurs. D'après M. Picard le sang normal de l'homme contiendrait 0,017 d'urée, on en trouverait deux fois plus dans l'artère rénale que dans la veine rénale.

La caséine existe principalement dans le sang des femmes enceintes, des nourrices et des nourrissons (*MM. Natalis Guillot et Leblanc*).

Le sang renferme de la gélatine, de l'hypoxanthine, des acides lactique et formique dans la leukémie; les acides de la bile dans les maladies du foie; du carbonate d'ammoniaque chez les cholériques, etc.

Caillot. — Le caillot est rouge, doué d'une certaine élasticité. Le caillot du sang artériel est plus rouge, plus élastique, plus ferme que celui du sang veineux. Le caillot est formé principalement de fibrine et de globules, il retient environ un cinquième de son volume de sérum. Il paraît se former plus rapidement chez l'enfant que chez l'adulte, chez la femme que chez l'homme. Sa compacité est en raison inverse de la rapidité de sa formation. Si le sang est riche en globules le caillot est mou. La partie inférieure est plus molle que le reste parce que les globules y sont descendus, en raison de leur densité plus grande que celle du liquide intercellulaire et des globules blancs.

Dans quelques états pathologiques la séparation du caillot et du sérum n'a pas lieu, et il reste une masse gélatineuse. Dans d'autres le sang est riche en fibrine, et l'on observe à la surface du caillot une matière blanchâtre, appelée *couenne*, qui est de la fibrine presque dépouillée de globules.

Lorsqu'on malaxe le caillot sous un filet d'eau dans un linge, les globules et les autres principes, à l'exception de la fibrine, sont entraînés par l'eau et celle-ci reste sur le linge sous forme de filaments grisâtres.

366. **Globules.** — Pour obtenir les globules du sang on reçoit le sang frais dans une solution saturée de sulfate de soude, et on filtre : les globules restent sur le filtre mêlés à la solution du sel.

Les globules rouges du sang de l'homme et des mammifères sont de petits disques, renflés légèrement sur les bords. On admet généralement qu'ils sont formés par une membrane incolore; ce seraient de véritables cellules, cependant quelques observateurs les envisagent comme de la substance gélatineuse agglomérée. Cette dernière opinion est peu vraisemblable, parce que si après avoir placé une goutte de sang sur le porte-objet du microscope on y ajoute un peu d'eau, on voit le globule se gonfler, ou bien encore on aperçoit la périphérie du globule jaunir au contact d'une solution d'iode; cette membrane est fine et élastique. Les globules chez les poissons, les reptiles, les oiseaux, et les caméléens ont une forme elliptique. Les globules sont microscopiques. Ceux du sang de l'homme, dont on évaluait

le diamètre à $\frac{1}{120}$ de millimètre environ, auraient, d'après M. Robin, $0^{mm},007$ de diamètre (*fig.* 100).

Fig. 100.

M. Milne Edwards a établi qu'aucun rapport absolu n'existe entre la taille des animaux et la grandeur de leurs globules, et qu'ils sont d'autant plus petits que l'organisation est plus perfectionnée et que la respiration est plus active.

Ces globules, mis au contact de l'eau, absorbent ce liquide, se gonflent et deviennent sphériques. En même temps une certaine quantité du liquide coloré des globules s'extravase et colore l'eau. Le changement de forme amène de grandes différences dans leur nuance. Lorsqu'ils se gonflent le sang prend une teinte foncée. Lorsqu'ils se contractent en perdant de l'eau le sang devient clair et vermeil; c'est ce qui arrive au contact du sucre et des liqueurs alcalines.

Outre les globules rouges, il y a dans le sang des corpuscules blancs, leur nombre est beaucoup moindre (1 pour 400 environ). Ils paraissent être de deux sortes. Les plus abondants, *globules plasmiques, lymphatiques, fibrineux,* ont une forme sphérique. Leur rebord est très-net, ils renferment une matière gélatineuse dans laquelle flottent de petits noyaux arrondis, réfractant fortement la lumière. Ils sont plus grands que les globules rouges (diamètre $= 0^{mm},0113.$), ils sont plus légers que ces derniers.

Ils se distinguent des globules colorés par diverses réactions. L'eau les gonfle sans les détruire, et ne les dissout qu'à la longue. L'acide acétique ne fait que les contracter.

Ces globules ne sont pas caractéristiques du sang comme les précédents, car on les rencontre dans la plupart des autres fluides de l'économie. On donne le nom de *globulins* à des corpuscules blancs, peu nombreux, dont le diamètre est environ de $\frac{1}{300}$ de millimètre (*M. Donné*). Ce sont de petits noyaux sphériques qui viennent probablement du chyle.

On évalue à quatre ou cinq millions le nombre de globules

contenus dans un millimètre cube de sang. La masse rouge des globules, recueillie sur un filtre, soumise à l'action de l'eau, se dissout avec une teinte rouge. Cette liqueur, placée sur le porte-objet du microscope et abandonnée à l'évaporation, cristallise. Les cristaux varient de forme avec l'espèce : tétraédriques avec le sang de souris, rhomboédriques avec celui d'écureuil, prismatiques avec celui de l'homme et des carnivores.

Ces cristaux sont éminemment altérables. Pour les obtenir (*M. Funcke*) on exprime le caillot, on lave le résidu avec de l'eau distillée, on y ajoute un peu d'alcool, et on fait passer dans la liqueur un courant d'oxygène, puis un courant d'acide carbonique. Les cristaux se précipitent mais ils sont trop altérables pour qu'on puisse les analyser.

On ne peut dire d'une façon précise si ces cristaux existent en réalité dans le sang ou s'ils ne résultent pas de l'action de l'oxygène et de l'acide carbonique sur le principe albuminoïde des globules. On a donné le nom d'*hématocristalline* à cette substance qui se distingue de toutes les matières albuminoïdes par la propriété de cristalliser. Les globules en renferment 18 à 25 pour 100.

Elle est rougeâtre, éminemment altérable à l'air, soluble dans l'eau, plus soluble dans les alcalis et dans les liqueurs albumineuses. Elle se coagule vers 65°, elle n'est pas précipitée, comme l'albumine, par le sous-acétate de plomb et le sublimé corrosif; l'alcool la précipite.

L'hématocristalline laisse 1,2 pour 100 de cendres, qui renferment de 91 à 95 pour 100 de fer, mais on peut enlever le fer sans lui faire perdre sa couleur rouge.

Placée dans le vide elle perd de l'eau et de l'oxygène, et elle devient incolore. Le corps produit a été nommé l'*hémoglobuline*; sa composition se rapproche de celle des matières albuminoïdes. Il renferme du fer.

Cette substance se dédouble, sous l'influence des acides et des alcalis, en *hématosine*, qui est la matière colorante du sang, et en *globuline*, substance que l'on a cru longtemps identique avec la matière albumineuse du cristallin de l'œil, mais qui en diffère en ce que la globuline du cristallin est précipitée de sa solution par un courant de gaz carbonique.

L'hématosine s'obtient quand on verse un acide ou une base dans du sang défibriné : la globuline se dépose, et la liqueur, qui est très-brune, contient l'hématosine en dissolution. Le meilleur moyen consiste à traiter le sang défibriné par de la

potasse; le liquide brunit fortement. On le chauffe vers 40° ou 45°, et on filtre, puis on évapore et on dessèche la matière. On la reprend par l'alcool, et on ajoute à la liqueur brune qui se forme une solution alcoolique d'acide tartrique, qui précipite de la globuline et qui dissout l'hématosine. La liqueur filtrée donne des tables rhomboïdales à reflet bleuâtre et métallique.

L'hématosine est à peu près insoluble dans l'eau. L'alcool, les acides la coagulent; l'alcool ammoniacal, ou chargé d'un autre alcali, la dissout et se colore en brun.

On l'a représentée par beaucoup de formules,

$$C^{96}\,H^{51}\,Az^{6}\,O^{6}\,Fe^{3},$$
$$C^{14}\,H^{21}\,Az^{3}\,O^{6}\,Fe,$$
$$C^{14}\,H^{8}\,Az\,O^{2}\,Fe;$$

mais, comme on peut enlever le fer par une digestion dans l'acide sulfurique concentré sans modifier notablement ses propriétés, ces formules ne sont pas admissibles.

Lorsque le sang s'extravase l'hématosine se change en une matière, amorphe ou cristalline, rouge, qui est insoluble dans les alcalis et dans laquelle la quantité de fer peut être très-variable et même nulle. M. Robin appelle cette substance l'*hématoïdine*.

M. Lehmann a constaté dans les globules la présence d'un acide incristallisable. On y a signalé l'existence de divers principes cristallisables. Lorsqu'on épuise par l'éther les globules on en retire de la cholestérine.

L'eau albumineuse, gommée ou sucrée, l'acide carbonique, les sels alcalins, neutres au tournesol, n'attaquent pas les globules rouges. L'alun, le chlore, l'acide sulfurique et l'acide arsénique les raccornissent. L'eau, les acides organiques, les acides phosphoriques, et surtout les alcalis les dissolvent.

GAZ DU SANG.

367. M. Magnus a le premier fait une étude sérieuse des gaz contenus dans le sang. Il a extrait les gaz de ce liquide en faisant le vide au-dessus du sang. Ce moyen n'est pas rigoureux; une partie est retenue dans le sang. On faisait passer le sang, sortant des vaisseaux, dans un flacon, plein de mercure, renversé sur une cuve de ce métal, on bouchait le vase, et on l'agitait

vivement pour coaguler la fibrine. Le sang défibriné était alors transvasé dans une cloche pleine de mercure. On faisait le vide, et on mesurait le gaz dans un tube placé à la partie supérieure de cette cloche; ce tube était plein de mercure et séparé de la cloche par un robinet.

M. Magnus opérait sur 150 centimètres cubes de sang environ, et il le laissait trois heures dans l'appareil (1).

Composition des gaz d'après M. Magnus.

	Sang veineux.	Sang artériel.
Acide carbonique	71,6	62,3
Oxygène	15,3	23,2
Azote	13,1	14,5
	100,0	100,0

M. Claude Bernard a dosé l'oxygène du sang en profitant de ce fait, découvert par lui, que l'oxyde de carbone déplace l'oxygène du sang. On aspire le sang dans les vaisseaux au moyen d'une seringue, et on l'injecte aussitôt dans un tube gradué rempli jusqu'à moitié d'oxyde de carbone. On agite et on maintient quelques heures le mélange dans une étuve à 40°, puis on dose l'oxygène dans le gaz.

Le sang veineux et le sang artériel dissolvent des quantités variables d'oxygène. 100 volumes du sang d'un jeune chien contenaient :

dans le cœur droit,	23,0 vol.	d'oxygène.	Animal à jeun.
» »	17,6	»	en digestion.
dans le cœur gauche,	10,0	»	à jeun.
» »	10,2	»	en digestion.

En 1857, M. Meyer a publié sur les gaz du sang un travail dont nous empruntons les principaux résultats (2).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. 45, p. 169.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. 53, p. 230.

100 volumes de sang renferment à 0° et à 0m,76 :

NATURE DU SANG.	Gaz libre.	O.	Az.	CO^2 libre	CO^2 combiné.	Quantité totale de CO^2.	Quantité totale de gaz.
Artère carotide (chien n° 2).	»	»	»	»	23,75	»	»
» (chien n° 1).	20,88	12,43	2,83	5,62	28,61	34,23	49,49
» (chien n° 2).	»	(3,79)	(2,94)	»	»	(27,10)	(33,84)*
» (chien n° 2).	28,24	18,42	4,55	5,28	20,97	26,25	49,21
» (chien n° 1).	25,50	14,29	5,04	6,17	28,58	34,75	54, 8
Sang de veau défibriné agité avec de l'air.....	17,04	11,55	4,40	1,09	18,12	19,21	35,16
	»	(5,81)	(4,12)	»	»	(21,56)	35,49

(*) Les chiffres placés entre parenthèses se rapportent à des expériences dans lesquelles on a ajouté immédiatement de l'acide tartrique au sang pour le faire bouillir.

A la pression d'une atmosphère et à la température de 11 à 12 degrés centigrades, 100 volumes de sang en contact avec une atmosphère d'acide carbonique pur absorbent 178,3 volumes de ce gaz. La quantité d'acide carbonique absorbée par le sang dans ces conditions se décompose en deux parties : l'une s'ajoute à l'acide carbonique qui y est déjà chimiquement combiné; indépendante de la pression, elle n'est pas soumise aux lois ordinaires de l'absorption; l'autre est simplement absorbée ou dissoute, elle varie avec la pression. Une dissolution de carbonate de soude en contact avec de l'acide carbonique pur offre des phénomènes d'absorption analogues à ceux que montre le sang lui-même. Une partie de l'acide carbonique absorbé se combine au carbonate pour former du bicarbonate; la solution du bicarbonate dissout ensuite des quantités d'acide carbonique proportionnelles à la pression. En contact avec un mélange gazeux renfermant de l'acide carbonique, une dissolution faible de carbonate de soude attire ce gaz pour former du bicarbonate jusqu'à ce que le mélange gazeux ne renferme plus que 1 pour 100 d'acide carbonique. A cette limite, la faible tension de l'acide carbonique contre-balance l'action attractive qu'exerce le liquide. Réciproquement, une solution de bicarbonate de soude cède de l'acide carbonique à une atmosphère privée de ce gaz jusqu'à ce qu'elle en renferme 1 pour 100.

Comme dans les poumons le sang est en contact avec une atmosphère qui renferme environ 8 pour 100 d'acide carbonique, il en résulte, d'après ce qui précède, qu'il devrait renfermer constamment du bicarbonate de soude, tant dans les artères que dans les veines. Il n'en est rien cependant. Le sang artériel ne paraît pas renfermer de bicarbonate de soude. Les 5 ou 6 volumes d'acide carbonique que le sang dégage dans le vide représentent bien la quantité d'acide carbonique que le sang doit absorber, ou plutôt dissoudre, au contact de l'air des poumons. S'ils étaient combinés à l'état de bicarbonate, il en résulterait que le sang artériel ne devrait pas contenir d'acide carbonique libre, ce qui est inadmissible, puisqu'il est en contact, dans les poumons, avec une atmosphère riche en acide carbonique.

100 volumes de sang absorbent, à 0° et à $0^m,76$, de 9,2 à 9,5 volumes d'oxygène. Cette absorption est à peu près indépendante de la pression, ce qui prouve que l'oxygène n'est pas simplement dissous, mais qu'il entre réellement en combinaison avec le sang, circonstance importante à considérer au point de vue de la physiologie, puisqu'elle tend à soustraire les phénomènes de l'hématose et de la respiration à l'influence des variations de pression.

Lorsque le sang devient plus aqueux, la proportion d'oxygène qu'il peut entraîner à l'état de combinaison diminue rapidement; celles qu'il absorbe à l'état de simple dissolution augmente au contraire.

On doit encore des recherches sur ce sujet à divers expérimentateurs à MM. Hoppe, Ludwig, Setschenow et Schoffer, Helmholtz et Pflieger. L'extraction des gaz se faisait au moyen du vide renouvelé plusieurs fois.

100 volumes de sang de chien ont donné :

	Azote.	Oxygène.	Acide carbonique obtenu par le vide.	Acide carb. combiné.
Sang artériel.....	1,61	20,05	34,8	traces
	2,30	22,2	35,3	0,88
Sang veineux.....	1,32	12,1	43,5	4,40
	1,64	11,6	42,8	5,30

Lorsque l'on agite du sang veineux avec de l'oxygène, il prend la teinte vermeille du sang artériel. Quand au contraire on met du sang rouge au contact de l'acide carbonique, de l'hydrogène ou de l'azote, il prend la teinte brun noirâtre du sang veineux.

On avait émis l'opinion que le sang renferme de l'ozone, mais on ne peut pas l'admettre, car le sang, comme les matières organiques, détruit l'ozone. Il suffit d'agiter du sang dans un flacon renfermant de l'ozone pour acquérir la preuve que ces deux corps sont incompatibles, car l'odeur de l'ozone disparaît aussitôt. Le sang, il est vrai, bleuit le papier de gaïac comme le fait l'ozone, mais il bleuit même lorsqu'il a été complétement dépouillé d'oxygène.

L'oxyde de carbone chasse l'oxygène du sang, il est très-délétère.

Le chlore coagule le sang, enlève le fer qui entre dans sa matière colorante, décolore et détruit ensuite la matière organique. Le fer se change en sesquichlorure attestable par les réactifs.

L'hydrogène arsenié altère tout à fait la nature du sang, qui prend la couleur de l'ocre.

Le sang défibriné brunit puis se colore en vert noirâtre sous l'influence de l'hydrogène sulfuré; la matière colorante est attaquée, les globules détruits.

Certains sels neutres, les sulfates, phosphates et nitrates alcalins rougissent le sang, comme le fait l'oxygène.

DIFFÉRENCES ENTRE LE SANG ARTÉRIEL ET LE SANG VEINEUX.

368. Nous avons fait ressortir ces différences en étudiant les divers principes du sang. M. Longet, dans son excellent *Traité de physiologie*, les résume ainsi :

Sang artériel.	*Sang veineux.*
1° rouge vermeil.	1° rouge brun.
2° plus riche en fibrine.	2° plus riche en albumine.
3° » globules.	3° » eau.
4° » sels.	4° » matières extractives.
5° contient environ 38 parties d'oxygène pour 100 d'acide carbonique.	5° renferme à peu près 22 parties d'oxygène pour 100 d'acide carbonique.
6° plus coagulable.	6°.....
7°.....	7° globules plus abondants en matières grasses.
8° a la même composition dans tout le système artériel.	8° a une composition différente en divers points du système veineux.

ANALYSE DU SANG.

369. MM. Dumas et Prevost ont les premiers fait connaître une méthode rationnelle d'analyse du sang. Cette méthode, modifiée par M. Scherer et d'autres physiologistes, est encore suivie aujourd'hui. Elle n'est pas d'une rigueur absolue; mais comme les erreurs sont toujours du même ordre dans les analyses comparatives que l'on exécute, les relations que l'on cherche à découvrir n'en sont pas troublées et les résultats sont comparables.

Le sang s'appauvrit en matières solides à la fin des fortes saignées, il faut donc faire une saignée qui ne soit pas trop considérable, ne pas dépasser 375 grammes. Les principes solides des globules diminuent beaucoup plus que ceux du sérum; les différences sur la fibrine ne sont pas sensibles. MM. Becquerel et Rodier se sont assurés que l'appauvrissement est insignifiant dans le premier décilitre; le mieux serait donc d'opérer sur les 100 centimètres cubes qui ont coulé les premiers, mais si l'on ne peut pas faire les différents dosages avec cette quantité de matière on recevra dans un vase le premier et le dernier quart, dans un second vase le deuxième et le troisième quart. On abandonne le liquide du premier vase à la coagulation, et on bat aussitôt l'autre liquide avec quelques verges d'osier. MM. Becquerel et Rodier conseillent de battre les 125 premiers centimètres cubes d'une saignée, et d'abandonner à la coagulation le reste de la saignée.

La manière d'opérer la plus simple est de recevoir ces deux liquides dans des vases à précipité ou dans des éprouvettes tarées.

1° *Caillot, sérum.* — On abandonne à elle-même la partie soumise à la coagulation, jusqu'à ce que le caillot cesse de se contracter, puis on décante avec soin le sérum : son poids, comparé à celui du sang, donne une idée du rapport de poids du sérum et du caillot.

2° *Principes fixes du sérum.* — On en place une partie dans une capsule tarée, et on en prend le poids. On dessèche ce liquide à 110° et on pèse de nouveau. La différence des deux poids représente l'eau contenue dans la quantité de sérum soumise à l'essai, et l'excès du second poids sur la tare fait connaître la proportion des principes solides de ce sérum. On chauffe alors la capsule au rouge en présence de l'air; le résidu représente les matières minérales de ce même sérum.

Il est clair qu'il est resté du sérum interposé dans le caillot. Pour le déterminer, on pèse ce caillot ou un poids connu de ce

caillot; on le dessèche et on prend le poids du résidu. On admet (ce qui n'est pas exact) que toute l'eau du caillot est due au sérum, et comme on sait combien le sérum contient d'eau on déduit de la perte que la dessiccation a fait éprouver au caillot la quantité de sérum qu'il renfermait.

3° *Albumine.* — Le reste du sérum est porté à l'ébullition avec une petite quantité d'alcool. Le précipité d'albumine est jeté sur un filtre, lavé par de l'eau alcoolisée, séparé du filtre avec soin et pesé après dessiccation à 110°. On ajoute par le calcul au poids d'albumine ainsi trouvé celui qui existe dans le sérum interposé au milieu du caillot.

4° *Fibrine.* — Nous venons de dire qu'on l'obtient en battant un volume connu de sang; on peut se servir de verges ou plus simplement des doigts : la fibrine forme une sorte de gant que l'on enlève sans perte. On lave la fibrine tant qu'elle est colorée, on la dessèche au bain-marie, puis à 110° dans une capsule tarée jusqu'à ce que son poids ne varie plus, et on la pèse.

On peut aussi doser la fibrine dans le sang coagulé. A cet effet on place le caillot sur un linge à mailles serrées, on fait un nouet, on exprime et on malaxe sous un mince filet d'eau tant que le liquide coule coloré. La fibrine est alors détachée avec un couteau, puis séchée et pesée.

5° *Globules.* — Le sang défibriné est divisé en deux parties que l'on pèse. On prend l'une d'elles, on y ajoute une petite quantité d'acide acétique, et l'on porte à l'ébullition : l'albumine et les globules se coagulent. On recueille ce dépôt sur un filtre, on le lave, on le détache avec soin, et on le pèse après une dessiccation à 110°. La différence entre ce poids et celui qu'a donné le troisième essai fournit la proportion des globules.

6° *Principes solides du caillot.* — La liqueur qui coule, dans l'essai précédent, du filtre sur lequel on a recueilli les globules et l'albumine, évaporée à sec et desséchée à 100° dans une capsule, fournirait le poids des principes solides du sang défibriné. L'incinération de ces principes donnerait un résidu qui représenterait les matières minérales du sang. Or, puisqu'on a dosé ces substances dans le sérum, on aurait par différence le poids de ces corps renfermé dans les globules.

7° *Principes solubles dans l'eau.* — La deuxième partie du sang défibriné est évaporée à sec, et le résidu est épuisé par l'eau à plusieurs reprises. Les liqueurs réunies abandonnent par l'évaporation les principes solubles dans l'eau (matières extractives, colorantes, salines, etc.), que l'on peut ensuite analyser.

8° *Principes solubles dans l'éther.* — Le résidu précédent est alors épuisé par l'éther. Les liqueurs éthérées évaporées dans une capsule tarée fournissent un résidu que l'on pèse et qui représente sensiblement les corps gras.

Emplois du sang. — Le sang cuit sert d'aliment dans certains pays, en Suède, en Italie. La quantité notable d'albumine que le sang contient et la propriété dont jouit l'albumine de se coaguler par la chaleur font employer le sang dans les sucreries et dans les raffineries de sucre pour clarifier les jus.

PATHOLOGIE DU SANG.

370. Puisque le sang parcourt tout le corps et qu'il en enlève les principes nuisibles, il est clair que les troubles qui se manifestent dans un point quelconque de l'organisme doivent amener des modifications dans le sang, et l'on comprend que l'examen du sang puisse être une base solide de diagnostic. Cependant, comme on ne peut expérimenter d'ordinaire que sur le sang puisé dans une veine superficielle, et que le sang se mêle dans le corps, la petite quantité de principe anormal ou nuisible se trouve trop diluée pour qu'on puisse la doser ou même la discerner dans beaucoup de cas.

Les notions que l'on possède sur les variations du sang dans les diverses maladies sont peu nombreuses; on sait seulement que dans tel ou tel état il y a diminution ou augmentation de tel ou tel principe, mais on n'est pas assez instruit sur la manière dont se forment ces matériaux dans le sang pour qu'on puisse en conclure souvent que l'état morbide appartient à un organe plutôt qu'à un autre, et que la maladie a telle cause plutôt que telle autre.

D'ailleurs les principes du sang peuvent paraître augmenter sans que cet accroissement soit réel ou tout aussi grand qu'il paraît; cela peut tenir à une diminution dans la masse totale du sang.

Pléthore. — La pléthore peut tenir, soit à un accroissement dans la proportion des globules, soit à une augmentation dans le volume du sang; il y a donc une pléthore globulaire, une pléthore sanguine.

Dans la première, les globules augmentent; d'après MM. Andral et Gavarret, la proportion des globules, qui est en moyenne de 127 pour 1,000, peut s'élever à 141.

Ces nombres sont contestés à juste raison, car la moyenne des globules du sang est supérieure au chiffre précédent, elle est de 113 à 137 chez la femme, et de 131 à 152 chez l'homme. Le

caillot est chargé de globules, dès lors il est mou, il n'est pas accompagné de couenne.

Dans la pléthore sanguine c'est-à-dire dans l'augmentation de la masse du sang, l'inverse peut avoir lieu, car la quantité du sang peut augmenter dans une plus forte proportion que les globules.

État anémique. — Les remarques sur la pléthore s'appliquent à l'anémie. Il peut y avoir diminution de la masse des globules ou diminution du poids du sang.

Dans le premier cas on remarque une augmentation de l'eau et de la fibrine du sang, souvent aussi le nombre des globules incolores s'accroit. Le caillot est ferme et produit souvent une couenne.

L'état anémique se déclare toutes les fois que l'organisme ne répare pas les pertes qu'il éprouve. Il se développe pendant la croissance, au moment de la puberté, ou à la suite des maladies qui entravent les phénomènes de digestion. Le fer et ses préparations ont la plus favorable influence sur le développement des globules.

Nous venons de voir que certains états anémiques correspondaient à une augmentation des globules incolores. On observe alors que la rate se gonfle. On sait d'ailleurs que le sang qui a séjourné dans la rate est très-riche en globules incolores, il en contient quelquefois 1 sur 49 globules colorés. Le sang de la veine splénique est très-chargé de ces globules. Le caillot du sang de cette veine est très-peu compacte, le sérum qui s'en sépare se coagule au bout d'un certain temps.

Il semble résulter de ces faits que la rate est un organe destructeur des globules colorés et qu'elle a la faculté de les changer en globules blancs, lesquels, entraînés dans la circulation, se transforment en globules rouges.

Leucocythémie. — On donne ce nom à un état morbide caractérisé par l'abondance des globules blancs, il peut atteindre le quart du nombre total des globules. Le sang est alors laiteux, et devient souvent acide par la formation d'acide acétique ou d'acide lactique.

Choléra, typhus. — Les globules prennent des formes irrégulières et se soudent pendant le choléra et le typhus. Dans cette dernière maladie, et dans les affections tuberculeuses du poumon à leur dernière limite, le sang a perdu la propriété de rougir au contact de l'oxygène parce que ce gaz ne se fixe plus sur les globules. Le sang des personnes atteintes du typhus contient du carbonate d'ammoniaque produit par la transformation de l'urée, et c'est probablement ce composé qui amène l'altération des glo-

bules, car on observe le même phénomène en introduisant de l'ammoniaque dans le sang.

L'ammoniaque, divers acides, et plusieurs agents toxiques attaquent l'enveloppe des globules; on comprend dès lors que toutes les fois qu'un de ces corps se produira les globules se déchireront et la mort en sera la conséquence rapide.

Maladies inflammatoires. — La fibrine croît dans ces maladies, dans les pleurésies, dans les pneumonies, dans les rhumatismes articulaires aigus. La proportion de ce corps, qui est de 2 à 2,3 dans le sang normal, s'élève à 7, 8 et même à 9 pour 1000.

Les matières grasses augmentent dans ces états, et l'albumine et les globules diminuent un peu.

Dans les phlegmasies, la coagulation est retardée, et le caillot se recouvre de couenne. Le sang est chargé d'acide carbonique; ce fait expliquerait le retard dans la coagulation, car la présence d'une forte proportion de ce gaz entrave la coagulation.

Autres maladies où la fibrine croît. — La fibrine croît également dans la maladie de Bright, dans la période inflammatoire de la phthisie, dans les affections cancéreuses.

Maladies où la fibrine diminue. — Lorsque l'alimentation est insuffisante, et dans divers états morbides, la syphilis, un état de suppuration longtemps prolongé, le typhus, le scorbut, la fibrine diminue ou perd la faculté de se coaguler.

La coagulation du sang est lente dans les maladies des voies respiratoires, lorsque l'hématose se fait mal, et à la suite de mort par syncope.

Elle n'a pas lieu dans le sang des personnes asphyxiées, foudroyées, de celles qui sont empoisonnées par l'acide prussique, les narcotiques, l'hydrogène sulfuré, l'ammoniaque. Le plus souvent cet effet est produit par la destruction des globules. Dans ce cas, l'oxygène cesse de se fixer dans le sang et le sérum se colore. Le sang des personnes mortes de la peste ou à la suite de la piqûre d'un serpent se coagule très-rapidement.

Variations de l'albumine. — Le sang s'appauvrit en albumine dans un grand nombre de circonstances, à la suite de pertes de sang, de suppurations prolongées, dans l'albuminurie, dans l'hydropisie, dans les fièvres de marais, dans le typhus, chez les scorbutiques.

On ne connaît pas de circonstances certaines où la dose d'albumine augmente dans le sang.

Variations dans l'alcalinité. — Le sang normal est alcalin. Cette alcalinité s'accroît dans les maladies typhoïdes et pu-

trides, ce qui tient vraisemblablement à une formation d'ammoniaque dans le sang aux dépens de l'urée.

On a vu quelquefois le sang devenir acide par suite d'une production anormale d'acide lactique. Les globules sont dissous par ce corps, et la mort est rapide.

L'alcalinité semble diminuer dans les maladies inflammatoires.

Variations dans les corps gras. — L'ingestion d'une grande quantité de liquide augmente la proportion des corps gras, et il paraît certain que les personnes qui boivent beaucoup maigrissent si elles diminuent la dose de liquide qu'elles ingèrent. Les corps gras augmentent pendant les affections du foie, dans les phlegmasies, dans la maladie de Bright, et dans la première période des maladies aiguës et de la tuberculisation pulmonaire.

Autres variations. — Les matières extractives deviennent abondantes dans la fièvre puerpérale et dans le scorbut.

La dose de sucre augmente pendant le diabète.

On voit quelquefois l'acide urique augmenter dans le sang. Le sang des ictériques contient la matière colorante et les autres éléments de la bile.

L'urée s'accumule dans le sang lorsque les reins fonctionnent mal; on connaît cet état sous le nom d'*urémie*. L'urée qui s'accumule dans le sang, se décompose en partie et donne du carbonate d'ammoniaque.

Variations dans la quantité des sels. — La proportion des sels augmente dans les fièvres intermittentes, le scorbut, la maladie de Bright, la dyssenterie, les états typhoïdes. Elle diminue dans les fièvres intermittentes et dans le choléra.

Scorbut. — L'altération du sang est profonde dans cet état morbide. Il s'extravase par suite de la dissolution des globules, et de la diminution de l'albumine et des sels.

Maladie de Bright. — L'albumine diminue, sans que les globules paraissent amoindris en quantité sensible, au début de la maladie du moins. La fibrine décroît, les corps gras et les sels augmentent.

Hydropisies. — Les globules, l'albumine diminuent, le sang est diffluent et s'extravase.

Choléra. — Le sang est épais, il ressemble à de la gelée de groseilles; les globules abondent ainsi que l'albumine et l'extractif. Le sérum est rare, plus dense, pauvre en sels; cependant la potasse et les phosphates augmentent. Comme la sécrétion urinaire est affaiblie ou supprimée, l'urée augmente dans le sang et y produit du carbonate d'ammoniaque.

COMPOSITION DU SANG DANS LES MALADIES D'APRÈS MM. BECQUEREL ET RODIER.

		Densité du sang défibriné.	Densité du sérum.	MATIÈRES ORGANIQUES DE 1000 PARTIES DE SANG.									COMPOSITION DES CENDRES DE 1000 PARTIES DE SANG.			
				Eau.	Globules.	Albumine.	Fibrine.	Matières extractives et sels.	Matières grasses.	Sérolline.	Matière phosphorée.	Cholestérine.	Savon.	Chlorure de sodium.	Sels solubles.	Phosphates.	Fer.
Pléthore	hommes.	1,059	1,029	780,4	138,0	72,3	2,4	6,3	1,550	variable	0,483	0,088	1,014	3,7	2,9	0,301	0,547
	femmes.	1,038	1,028	780,0	131,5	73,1	2,1	5,8	2,150		0,673	0,110	0,138	3,5	2,8	0,334	0,504
Phlegmasies	hommes.	1,056	1,027	791,3	128,0	66,0	5,8	7,0	1,724	0,020	0,602	0,136	0,984	3,1	2,4	0,448	0,490
	femmes.	1,054	1,026	801,0	118,6	65,5	5,7	7,2	1,660	0,021	0,601	0,130	0,914	3,0	2,7	0,304	0,480
Fièvre typhoïde		1,054	1,025	799,0	127,4	64,8	2,8	6,3	1,773	variable	0,571	0,089	1,093	2,9	2,5	0,497	0,555
Fièvre éphémère		1,056	1,025	781,7	142,4	65,7	2,8	5,8	1,770	variable	0,565	0,112	1,005	2,7	2,8	0,321	0,569
Pleurésie		1,053	1,026	798,6	120,4	65,4	6,1	7,6	1,905	variable	0,703	0,182	1,02	3,0	2,0	0,478	0,461
Pneumonie		1,052	1,025	801,0	122,5	61,1	7,4	6,4	1,687	variable	0,504	0,101	1,062	2,8	2,7	0,308	0,493
Bronchite aiguë	hommes.	1,056	1,027	793,7	129,2	69,9	4,8	5,8	1,621	variable	0,479	0,169	0,952	3,2	2,9	0,346	0,513
	femmes.	1,050	1,027	803,4	115,3	68,8	3,5	7,3	1,751	variable	0,600	0,072	1,059	3,3	2,8	0,309	0,479
Rhumatismes aigus		1,055	1,025	780,9	118,7	66,9	5,8	8,1	1,647	variable	0,479	0,147	1,000	3,5	2,5	0,345	0,452
Chlorose		1,045	1,028	828,2	86,0	72,1	3,4	8,8	1,503	variable	0,541	0,054	0,888	3,1	2,8	0,341	0,319
Tubercules pulmonaires	hommes.	1,056	1,028	794,8	125,0	66,2	4,8	7,7	1,554	variable	0,591	0,034	0,809	3,3	2,7	0,493	0,489
	femmes.	1,055	1,028	796,8	119,4	70,5	4,0	7,6	1,729	variable	0,601	0,082	1,011	3,1	2,5	0,302	0,484
Syphilis constitutionnelle		1,060	1,028	777,0	138,1	71,8	2,23	9,3	1,820	variable	0,640	0,115	0,972	3,4	2,7	0,282	0,566

MALADIES DANS LESQUELLES LA FIBRINE AUGMENTE (MM. ANDRAL ET GAVARRET).

MALADIES.	Malades.	Saignées.	Fibrine.	Globules.	Matières solides du sérum.	Eau.	SÉRUM.		
							Matières organiques.	Matières inorganiques.	Nombre des saignées dans lesquelles on a dosé ces matières.
Rhumatisme articulaire aigu	14	43	6,8	101,6	86,1	805,5	79,3	6,8	22
Rhumatisme articulaire subaigu et chronique	10	10	3,8	108,2	95,3	792,7	89,0	6,3	7
Pneumonie	21	58	7,8	113,0	81,5	797,7	75,0	6,5	42
Bronchite capillaire aiguë	6	9	6,6	123,9	76,6	792,9	69,7	6,9	3
Bronchite chronique avec emphysème pulmonaire	4	5	3,0	121,2	83,0	792,8	76,3	6,7	3
Pleurésie	12	15	4,8	110,5	86,3	798,4	78,9	7,4	11
Péritonite aiguë	4	8	5,0	99,0	85,2	810,8	77,7	7,5	7
Amygdalite	4	6	5,5	105,3	91,9	797,3	85,1	6,8	5
Erésipèle	5	8	5,9	99,2	88,2	806,7	81,6	6,6	8
Tubercules pulmonaires	21	22	4,4	100,5	85,4	809,7	79,0	6,4	11
Phlegmasies diverses	»	»	5,4	111,4	97,4	785,8	»	»	»

RESPIRATION.

371. Les aliments *digérés* et *absorbés* par le sang ne sont pas assimilables. Ils ne deviennent véritablement nutritifs qu'après avoir subi l'action de l'oxygène. On comprend alors la vérité de cette parole : *les animaux sont des appareils de combustion.*

L'air atmosphérique pénètre dans certains organes spéciaux, *poumons* chez l'homme et les animaux supérieurs, branchies chez les poissons, *trachées* chez les insectes. Là s'établit entre l'air et le sang un *échange* continu qui constitue la *respiration.*

L'oxygène de l'air, arrivé au contact des parois membraneuses très-minces et très-perméables de l'organe respiratoire, les traverse et pénètre dans le sang. Il ne se dissout pas dans le sérum de ce liquide, il se porte sur les globules et forme avec leur substance une sorte de combinaison très-instable. Inversement, l'acide carbonique et la vapeur d'eau, arrivant au poumon dans le sang veineux, s'en échappent à travers les mêmes membranes, et sont exhalés dans l'atmosphère pour y être prochainement décomposés par les parties vertes des végétaux.

ıécanisme de la respiration et les organes chargés de
irculer le sang dans le corps varient avec les espèces.
ıomme, les mammifères et les oiseaux, le sang arrive des
s parties du corps, par les veines, dans l'oreillette, puis
ventricule droit du cœur. De cette dernière cavité il est
aux poumons par l'artère pulmonaire.
'accomplit l'échange des gaz, l'*hématose*, échange qui se
ste par un changement dans la couleur du sang. Les
ɔulmonaires amènent le sang, devenu vermeil et oxygéné,
ɜ cavités gauches du cœur. De ce point il est lancé par les
dans les diverses parties du corps, où il va, dans les ca-
ɜ qui entourent les divers organes, brûler les aliments
par le sang aux organes digestifs, et produire la *nutri-*
ɔprement dite.
poumons sont parfaitement appropriés au rôle qu'ils
jouer, c'est-à-dire à l'échange des gaz entre l'air et le
s sont au nombre de deux; chacun forme une sorte
muni de rameaux nombreux terminés par une masse
: de cellules qui offrent une surface intérieure immense.
ɜmbranes de cette masse spongieuse ont une minceur
ɜ et par suite se prêtent avec une facilité prodigieuse au
ɜ des gaz.
'oduction de l'air dans les poumons s'opère spontanément,
on peut le dire, le besoin le plus impérieux. A ce mouve-
ı succède un autre, tout aussi nécessaire, et inverse, qui
effet de repousser dans l'air les gaz qui ont produit leur
ile. Par conséquent, la respiration se compose de deux
ıents opposés : on les nomme l'*inspiration* et l'*expiration*.
ɔiration a lieu par suite de l'agrandissement de la cavité
ɹue, agrandissement qui s'opère dans tous les sens, car
ıe instant des muscles spéciaux, en se contractant, sou-
ɜs côtes, le sternum, et font descendre le diaphragme.
clair alors que, puisque la cavité s'agrandit, la pression
' qu'elle contient y diminue, et comme cet air est en
avec l'atmosphère, il en résulte nécessairement une
ɗe l'air extérieur dans la poitrine. L'expiration suit
, causée par une diminution du volume de la cavité tho-
, produite par le relâchement des muscles inspirateurs,
tion de certains muscles expirateurs, et par la contrac-
diaphragme qui remonte dans la cavité thoracique.
libre ou dissous dans l'eau est le seul gaz qui entretienne
ration d'une manière durable et parfaite. L'oxygène pur

peut jouer ce rôle pendant un certain temps. Le protoxyde d'azote détermine l'anesthésie, mais l'emploi prolongé de ce gaz, comme aliment de la respiration, fait naître des désordres graves. L'azote, l'hydrogène amènent l'asphyxie en supprimant l'accès de l'oxygène, et non par une action vénéneuse (27) (44).

L'acide carbonique, étant le produit rejeté par les poumons, est impropre à la respiration (108). Les autres gaz sont nuisibles à la respiration, et il en est, l'oxyde de carbone, l'acide sulfhydrique, l'hydrogène arsénié, etc. (108) (66) (92), qui agissent d'une façon redoutable.

THÉORIE DE LA RESPIRATION.

372. Diverses méthodes ont été employées pour déterminer ce qui se passe dans la respiration. Lavoisier a le premier cherché à résoudre cette question; sa méthode, perfectionnée de nos jours par MM. Regnault et Reiset, consiste à placer le sujet en expérience dans un volume déterminé d'oxygène, à absorber l'acide carbonique exhalé, et à renouveler l'oxygène d'une façon continue.

Une seconde méthode consiste à placer le sujet dans l'air, à analyser cet air, à doser le volume de gaz exhalé dans chaque expiration, à compter le nombre d'expirations produites en un temps déterminé et à analyser l'air expiré pendant ce temps. Cette méthode ne peut pas donner de résultats absolus, parce qu'il y a une exhalation d'azote pendant la respiration et qu'il existe alors deux inconnues, le poids d'azote enlevé au corps et celui de l'oxygène consommé pour former de l'eau. On a reconnu par ce moyen que l'air expiré contient 4 à 5 centièmes d'oxygène de moins que l'air inspiré, que chaque expiration fournit au plus un demi-litre de gaz et qu'il y a 16 à 18 expirations par minute.

M. Boussingault a fait usage d'une méthode indirecte qui consiste à nourrir un animal de façon que son poids reste invariable, à peser et à analyser sa nourriture, ainsi que ses déjections, et à retrancher le second poids du premier.

Il est clair que la différence entre ces deux poids représente ce qui a été perdu par la respiration pulmonaire et cutanée. M. Boussingault a opéré sur des chevaux, des vaches et des tourterelles.

La quantité d'oxygène consommée est proportionnelle à l'énergie avec laquelle les fonctions s'exécutent.

D'après Lavoisier et Seguin un homme au repos et à jeun consomme par heure, à la température de 32°, 24 litres d'oxygène, soit $34^{gr},490$. Un homme pendant la digestion consomme $37^{lit}.689$ d'oxygène, soit $54^{gr},159$. Un homme pendant la digestion, accomplissant le travail nécessaire pour élever, en 15 minutes, un poids de $7^{k},343$ à une hauteur de $211^{m},146$, consomme par heure $91^{lit}.248$ d'oxygène, soit $131^{gr},123$.

M. Dumas, expérimentant sur lui-même, a trouvé que l'absorption d'oxygène était de 23 litres ou 33 grammes par heure, soit 800 par vingt-quatre heures. Il se produit 13 litres d'acide carbonique; l'air expiré contient 4 pour 100 de ce gaz.

En résumé, la consommation d'oxygène oscille entre 20 et 25 litres par heure, soit 29 à 36 grammes chez un homme adulte à l'état de repos.

On doit à M. Scharling (1), MM. Andral et Gavarret (2), MM. Regnault et Reiset (3), des recherches importantes sur la respiration.

L'appareil de M. Scharling se compose d'une guérite en bois, d'une capacité d'un mètre cube, absolument close par un doublage avec du papier collé. Le sujet y était placé pendant une demi-heure à une heure. L'air pénétrait dans la guérite par une ouverture située dans le bas, et il était appelé par un aspirateur plein d'eau. Les produits de la respiration passaient dans une série de flacons, dont le premier, contenant de l'acide sulfurique, retenait l'humidité, et dont les seconds, renfermant des matières alcalines, absorbaient l'acide carbonique formé.

Deux objections graves peuvent être adressées à cette méthode. L'air est renouvelé d'une façon insuffisante, et la guérite est trop petite. Il en résulte que l'air de cette capacité se charge de gaz carbonique (2 à 6 pour 100), et de vapeur d'eau, et qu'il s'échauffe d'une manière anormale. Toutes ces circonstances exercent une influence fâcheuse sur la respiration, et doivent nécessairement amener un trouble dans la respiration.

M. Scharling a trouvé qu'il se produit $34^{gr},6$, soit 17 litres d'acide carbonique par heure, dans la respiration de l'homme.

373. MM. Andral et Gavarret se sont préoccupés avant tout de n'apporter aucune modification aux conditions normales de la respiration.

(1) Recherches sur la quantité d'acide carbonique exhalée par le poumon. *Ann. de ch. et de phys.*, 3e s., t. 8, p. 492.
(2) Même recueil, 3e s., t. 8, p. 129.
(3) Même recueil, 3e s., t. 20, p. 299.

Un masque en cuivre mince, dont les bords sont garnis d'un bourrelet en caoutchouc pour qu'il n'y ait pas de perte de gaz, est appliqué solidement sur la face du sujet, et la recouvre sans la serrer fortement.

Fig. 101.

Ce masque est assez grand pour recevoir le produit d'une expiration entière, et il est percé à la hauteur des yeux d'une ouverture fermée par une plaque de verre.

L'air pénètre dans le masque par deux tubes situés à la hauteur des commissures des lèvres. L'air expiré par le sujet ne sort pas par ces tubes, parce qu'ils contiennent de petites sphères en moelle de sureau qui font soupapes. L'air s'échappe par une ouverture située devant la bouche et pénètre dans des ballons vides d'air A, A′, A″, dont la capacité est de 140 litres.

La grande difficulté consiste à régler l'ouverture du robinet qui sépare le premier de ces ballons de l'ouverture du masque, de façon que la respiration ait lieu sans gêne soit pour l'aspiration, soit pour l'expiration.

L'opération durait huit à treize minutes, les gaz recueillis étaient de 130 litres environ (*fig.* 101). Une fois le robinet fermé, on laissait refroidir l'air dans les ballons, et on déterminait la température et la pression. Puis on mettait ces ballons en communication avec d'autres ballons D, D′, D″, vides d'air, séparés des premiers par des tubes destinés à absorber l'humidité et l'acide carbonique.

A, A', A'', ballons contenant l'air expiré.

B, B', B'', B''', tubes contenant de l'acide sulfurique concentré. Cet acide imprègne de la pierre ponce dans les tubes B', B'', B'''.

C, tube renfermant de la potasse en dissolution.

C', tube contenant de la pierre ponce imbibée de potasse.

C'', C''', tubes remplis de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré en vue de retenir l'humidité absorbée aux deux tubes précédents.

On fait passer le gaz avec lenteur en ouvrant progressivement les robinets, et, quand il cesse de traverser les tubes, on mesure de nouveau la pression dans les ballons A, A', A'', ce qui donne par différence la quantité d'air qui s'en est échappé.

L'augmentation du poids des tubes C, C', C'' donne la quantité d'acide carbonique contenu dans cet air.

Ces expérimentateurs ont opéré sur 37 hommes et sur 26 femmes de tout âge.

Le phénomène respiratoire atteint son maximum d'énergie vers trente ans; il croît jusqu'à cet âge, et décroît jusqu'à la mort. De vingt à trente, la quantité d'acidecarbonique exhalée est de 18 à 20 litres par heure.

La respiration est plus active chez l'homme que chez la femme. Scharling était arrivé au même résultat. D'après ce dernier, la production de l'acide carbonique est plus forte pendant la digestion qu'à jeun; le rapport croît de 24 à 33 et même davantage. A l'époque de la puberté il y a une forte augmentation dans la production de l'acide carbonique chez l'homme. Cet accroissement s'arrête chez la femme à l'époque où la menstruation s'établit, et il reprend pendant quelques années après l'âge critique. Il croît également pendant la grossesse.

D'après tous les expérimentateurs la respiration s'affaiblit pendant le sommeil, et, suivant M. Scharling, la quantité d'acide carbonique est environ un quart moins forte pendant le sommeil que pendant la veille.

L'air expiré contient de la vapeur d'eau; ce fait a été très-anciennement observé, parce que, si l'on souffle sur une glace ou sur un corps transparent on aperçoit une condensation de gouttelettes d'eau sur cet objet. On considérait cette eau comme provenant exclusivement de celle qui est introduite dans le corps avec les aliments; c'est encore Lavoisier qui a distingué l'eau de *transpiration pulmonaire* provenant de l'intérieur du corps, et l'eau de *respiration* formée par la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène. Il a établi ce dernier fait en cherchant le rapport entre

la quantité d'oxygène absorbé et celle que l'on retrouve dans l'acide carbonique exhalé. Or il observa constamment que l'oxygène de cet acide ne représente pas intégralement l'oxygène consommé.

Le rapport entre le volume de l'acide carbonique exhalé et celui de l'oxygène consommé, ou, ce qui revient au même, le rapport entre l'oxygène changé en acide carbonique et l'oxygène total serait chez l'homme, comme 0,70, 0,85 et 0,90 sont à 1. En un mot, il y a des variations considérables dans le rapport, mais il y a incontestablement combinaison d'une certaine quantité de l'oxygène avec un corps autre que le charbon.

D'après Lavoisier et Seguin, la vapeur d'eau expirée par l'homme serait environ de 752 gr. par vingt-quatre heures, et les trois quarts environ de cette quantité auraient été formés par l'union de l'oxygène et de l'hydrogène dans le corps.

Suivant Valentin le poids d'eau exhalé en vingt-quatre heures par les poumons serait de 540^{gr} en moyenne, et, d'après M. Barral, il atteindrait près de 650^{gr}.

L'azote joue-t-il un rôle dans la respiration ? Lavoisier et d'autres expérimentateurs n'ont pas observé d'exhalation ni d'absorption d'azote dans le phénomène respiratoire. Dulong et Despretz, dans leurs expériences sur la chaleur animale, constatèrent un dégagement d'azote. M. Boussingault, MM. Regnault et Reiset ont vérifié cette assertion, et il paraît certain que l'air expiré chasse de l'organisme plus d'azote que l'air inspiré n'en a introduit. D'après W. Edwards, l'animal absorberait de l'azote à l'air, et dégagerait une certaine quantité de l'azote de sa propre substance, et on n'observerait jamais que la résultante de ces deux effets. Le travail dont nous allons parler démontre que l'azote de l'air n'est pas absorbé d'ordinaire pendant la respiration, et, par conséquent, qu'il ne sert pas à la nutrition dans les conditions normales.

Les recherches les plus importantes sur la respiration sont sans contredit celles de MM. Regnault et Reiset.

Dans leur méthode l'animal est placé au milieu d'un espace fermé où l'oxygène consommé est sans cesse remplacé, et où l'acide carbonique est sans cesse absorbé par la potasse.

Leur appareil se compose (*fig.* 102) :

1° D'une cloche de verre tubulée, A, de 45 litres environ, dont l'ouverture inférieure est mastiquée sur un disque en fonte recouvert d'un plancher sur lequel est placé l'animal;

2° De ballons N, N', N'', renfermant de l'oxygène ;

3° Et d'un condenseur d'acide carbonique qui consiste en deux vases C, C', de 3 litres de capacité. Ces deux vases com

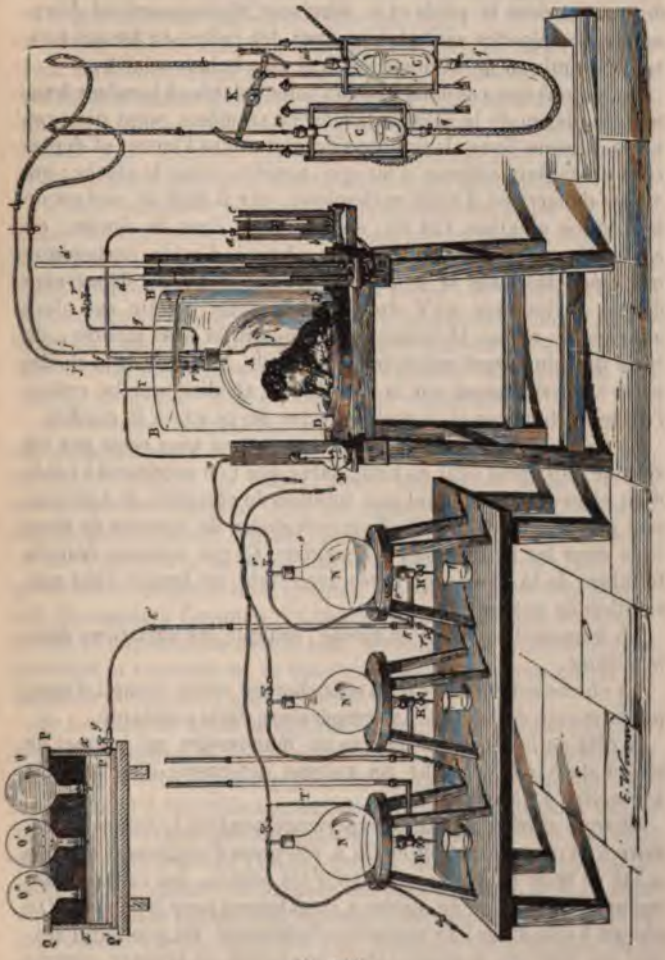


Fig. 102.

muniquent entre eux par leur tubulure inférieure, au moyen d'un long tube de caoutchouc. Les tubulures supérieures por-

tent des montures métalliques qui communiquent avec la tubulure de la cloche.

Ces vases (*pipettes*) contiennent trois litres environ de solution de potasse dont le poids et le titre sont rigoureusement déterminés. Ces pipettes sont placées dans des cadres en fer qui peuvent être mis en mouvement vertical par le balancier K.

Supposons que ces deux pipettes soient placées à la même hauteur, le niveau de la solution s'élèvera au même point dans ces vases. Élevons l'une : le liquide s'écoulera dans l'autre, et déplacera un certain volume d'air qui passera dans la cloche ; cet air est débarrassé d'acide carbonique, car il était au contact de la solution alcaline. Cet air, en pénétrant dans la cloche, en a chassé un pareil volume d'air chargé d'acide carbonique qui a pénétré dans la pipette supérieure et qui s'y débarrasse du gaz carbonique qu'il contient. Si cette pipette est alors abaissée le même phénomène se produit en sens inverse, de sorte que, en faisant mouvoir la manivelle, tout l'air de la cloche passe successivement sur la dissolution alcaline qui lui enlève l'acide carbonique et le restitue privé de ce gaz à la cloche.

Le gaz, absorbé par l'alcali, est remplacé sans cesse par un volume d'oxygène égal au sien, parce que l'on entretient à l'aide d'un réservoir, contenant une solution de chlorure de calcium, une pression égale à celle d'un centimètre de hauteur de mercure dans les ballons où est l'oxygène. Ce gaz n'arrive dans la tubulure de la cloche qu'après avoir subi un lavage dans une solution de potasse M.

Un manomètre, fixé à la cloche, indique les variations dans le volume.

La cloche est entourée d'un manchon en verre, rempli d'eau, par le moyen de laquelle la température reste constante.

A côté de la cloche se trouve un manomètre qui permet de puiser dans cette cloche un volume déterminé d'air pour le soumettre à l'analyse.

Chaque animal restait en expérience pendant le temps nécessaire à la consommation de 70 à 150 litres d'oxygène. Ce temps a été de trois à quatre jours pour les poules, les canards, les lapins ; il n'était que de quinze à vingt heures pour les chiens. On plaçait à côté d'eux leur nourriture habituelle. En général, l'animal au bout de quelque temps paraissait se trouver comme dans les conditions normales.

374. Voici les principales conclusions de cet important travail :

1° Lorsque ces animaux (animaux à sang chaud) sont sou-

mis à leur régime alimentaire habituel, ils dégagent toujours de l'azote; mais la quantité de ce gaz exhalé est très-petite; elle ne s'élève jamais à $\frac{2}{100}$ du poids de l'oxygène total consommé, et le plus souvent elle est moindre que $\frac{1}{100}$.

2° Lorsque les animaux sont à l'inanition, ils absorbent souvent de l'azote, et la proportion de l'azote absorbé varie entre les mêmes limites que celle de l'azote exhalé dans le cas où les animaux sont soumis à leur régime habituel. L'absorption de l'azote s'est montrée presque constamment chez les oiseaux à l'inanition, mais très-rarement chez les mammifères.

3° Lorsque après avoir été pendant plusieurs jours à l'inanition l'animal est soumis à un régime alimentaire très-différent de son régime habituel, il absorbe souvent encore de l'azote pendant quelque temps, probablement jusqu'à ce qu'il se soit fait à son nouveau régime; il rentre alors dans le cas général, et dégage de l'azote. Ce fait n'a été constaté que sur des poules, qui après avoir été plusieurs jours à l'inanition échangeaient leur régime de grains pour un régime de viande seule.

4° Lorsque l'animal est souffrant par suite du régime alimentaire auquel il est soumis, ou peut-être par d'autres causes, il absorbe encore de l'azote. Cette absorption d'azote a été constamment observée dans les expériences que nous avons faites sur un canard malade, qui mourut peu de temps après.

Ces alternatives de dégagement et d'absorption d'azote, que présente le même animal lorsqu'il est soumis à divers régimes, est favorable à l'opinion d'Edwards, qui admet que le dégagement et l'absorption d'azote ont toujours lieu simultanément pendant la respiration, et que l'on n'observe jamais que la résultante de ces deux effets contraires.

5° Le rapport entre la quantité d'oxygène contenue dans l'acide carbonique et la quantité totale d'oxygène consommée paraît dépendre beaucoup plus de la nature des aliments que de la classe à laquelle appartient l'animal. Ce rapport est le plus grand lorsque les animaux se nourrissent de grains, et il dépasse alors souvent l'unité. Quand ils se nourrissent exclusivement de viande, ce rapport est plus faible et varie de 0,62 à 0,80. Avec le régime des légumes, le rapport est en général intermédiaire entre celui que l'on observe avec le régime de la viande et celui que donne le régime du pain.

6° Ce rapport est à peu près constant pour les animaux de même espèce qui sont soumis à une alimentation parfaitement uniforme, comme cela est facile à réaliser pour les chiens,

mais il varie notablement pour les animaux d'une même espèce, et pour le même animal soumis au même régime, mais dont on ne peut pas régler l'alimentation comme pour les poules.

7° Lorsque les animaux sont à l'inanition, le rapport entre l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et l'oxygène total consommé est à peu près le même que celui que l'on observe pour le même animal soumis au régime de la viande; il est cependant, en général, un peu plus faible. L'animal à l'inanition ne fournit à la respiration que sa propre substance, qui est de la même nature que la chair qu'il mange lorsqu'il est soumis au régime de la viande. Tous les animaux à sang chaud présentent donc lorsqu'ils sont à l'inanition la respiration des animaux carnivores.

8° Le rapport entre l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et l'oxygène total consommé varie pour le même animal depuis 0,62 jusqu'à 1,04, suivant le régime auquel il est soumis. Il est donc bien loin d'être constant.

9° Lavoisier avait cherché à prouver que la chaleur dégagée par un animal dans un temps donné est précisément égale à celle que produirait, par une combustion vive dans l'oxygène, le carbone contenu dans l'acide carbonique produit, et l'hydrogène qui formerait de l'eau avec la portion de l'oxygène consommé ne se retrouvant pas dans l'acide carbonique. Cette théorie de la chaleur animale fut généralement adoptée, et aujourd'hui encore elle est professée par un grand nombre de savants.

Nous ne doutons pas que la chaleur animale ne soit produite *entièrement* par les réactions chimiques qui se passent dans l'économie; mais nous pensons que le phénomène est beaucoup trop complexe pour qu'il soit possible de le calculer d'après la quantité d'oxygène consommée. Les substances qui se brûlent par la respiration sont formées en général de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène, souvent en proportion considérable; lorsqu'elles se détruisent complétement par la respiration, l'oxygène qu'elles renferment contribue à la formation de l'eau et de l'acide carbonique, et la chaleur qui se dégage alors est nécessairement bien différente de celle que produiraient en brûlant le carbone et l'hydrogène, supposés libres. Ces substances ne se détruisent d'ailleurs pas complétement, une portion se transforme en d'autres substances, qui jouent des rôles spéciaux dans l'économie animale, ou qui s'échappent, dans les excrétions, à l'état de matières très-oxydées (urée, acide urique). Or, dans toutes ces transformations et dans les assimilations

substances qui ont lieu dans les organes, il y a dégagement ou absorption de chaleur; mais les phénomènes sont évidemment tellement complexes, qu'il est peu probable que l'on parvienne jamais à les soumettre au calcul.

C'est donc par une coïncidence fortuite que les quantités de chaleur dégagée par un animal se sont trouvées, dans les expériences de Lavoisier, de Dulong et de Despretz, à peu près égales à celles que donneraient en brûlant le carbone contenu dans l'acide carbonique produit, et l'hydrogène dont on détermine la quantité par une hypothèse *bien gratuite*, en admettant que la portion de l'oxygène consommée qui ne se retrouve pas dans l'acide carbonique a servi à transformer cet hydrogène en eau. On ne peut pas s'appuyer sur les données numériques des expériences que nous venons de citer, car il n'est pas douteux que les quantités d'acide carbonique ont été trouvées beaucoup trop petites. Dans nos expériences, nous trouvons souvent, notamment pour les poules soumises à leur régime habituel du grain, plus d'oxygène dans l'acide carbonique dégagé que nous n'en avons fourni à la respiration. Ce fait seul démontre l'inexactitude de ces hypothèses, et nous dispense de les discuter plus longuement.

10° Les quantités d'oxygène consommées par le même animal dans des temps égaux varient beaucoup suivant les diverses périodes de la digestion, l'état de mouvement et suivant une foule de circonstances qu'il est impossible de spécifier. Pour les animaux d'une même espèce, et à égalité de poids, la consommation d'oxygène est plus grande chez les jeunes individus que chez les adultes; elle est plus grande chez les animaux maigres, mais bien portants, que chez les animaux très-gras.

11° La consommation d'oxygène faite dans des temps égaux, par des poids égaux d'animaux appartenant à la même classe, varie beaucoup avec leur grosseur absolue. Ainsi elle est dix fois plus grande chez les petits oiseaux, tels que les moineaux et les verdiers, que chez les poules. Comme ces diverses espèces possèdent la même température, et que les plus petites, présentant comparativement une surface beaucoup plus grande à l'air ambiant, éprouvent un refroidissement plus considérable, il faut que les sources de chaleur agissent plus énergiquement et que la respiration soit plus abondante.

12° Les animaux à sang chaud ne dégagent par la respiration que des *quantités infiniment* petites, et presque *indéterminables, d'ammoniaque* et de gaz sulfurés.

21° La respiration des animaux des diverses classes dans une atmosphère renfermant deux ou trois fois plus d'oxygène que l'air normal ne présente aucune différence avec celle qui s'exécute dans notre atmosphère terrestre. La consommation d'oxygène est la même; le rapport entre l'oxygène contenu dans l'acide carbonique et l'oxygène total consommé ne subit pas de changement possible; la proportion de gaz azote exhalé est la même; enfin les animaux ne paraissent pas s'apercevoir qu'ils se trouvent dans une atmosphère différente de leur atmosphère ordinaire.

22° La respiration des animaux dans une atmosphère où l'hydrogène remplace en grande partie l'azote de notre atmosphère terrestre diffère aussi très-peu de celle qui a lieu dans l'air normal. On remarque seulement une plus grande consommation d'oxygène, ce que nous avons attribué à une plus grande activité que prend la respiration afin de compenser le plus grand refroidissement que l'animal éprouve au contact du gaz hydrogène.

375. **Résumé de la théorie de la respiration.** — Priestley avait entrevu ce double fait que l'air et l'oxygène dont il venait d'opérer la découverte avaient la propriété de rougir le sang veineux, et que le gaz carbonique possède la faculté de brunir le sang artériel. Mais, aveuglé par la théorie du phlogistique, il n'eut pas l'honneur de découvrir la théorie de la respiration et de la combustion, honneur qui revient en entier à Lavoisier.

Cette théorie lui permet d'expliquer la chaleur animale, et en 1789 il écrivait ceci :

« La respiration n'est qu'une combustion lente de carbone et d'hydrogène qui est semblable en tout à ce qui s'opère dans une lampe ou dans une bougie allumée, et sous ce point de vue les animaux qui respirent sont de véritables corps combustibles qui brûlent et se consomment.

« Dans la respiration comme dans la combustion, c'est l'air de l'atmosphère qui fournit l'oxygène et le calorique; mais, comme dans la respiration, c'est la substance même de l'animal, c'est le sang qui fournit le combustible. Si les animaux ne réparaient pas habituellement par les aliments ce qu'ils perdent par la respiration, l'huile manquerait bientôt à la lampe et l'animal périrait comme une lampe s'éteint lorsqu'elle manque de nourriture.

« Les preuves de cette identité d'effet entre la respiration et

les combustions se déduisent immédiatement de l'expérience. En effet, l'air qui a servi à la respiration ne contient plus à la sortie des poumons la même quantité d'oxygène; il contient non-seulement du gaz carbonique, mais encore beaucoup plus d'eau qu'il n'en contenait avant l'inspiration. Or, comme l'air vital ne peut se convertir en gaz carbonique que par une addition de carbone, qu'il ne peut se convertir en eau que par une addition d'hydrogène; que cette double combinaison ne peut s'opérer sans que l'air vital perde une partie de son calorique spécifique, il en résulte que l'effet de la respiration est d'extraire du sang une portion de carbone et d'hydrogène, et d'y déposer à la place une portion de son calorique spécifique qui, pendant la circulation, se distribue avec le sang dans toutes les parties de l'économie animale, et y entretient cette température à peu près constante que l'on observe dans tous les animaux. »

Quant au point du corps où avait lieu la combustion, il n'a pas assuré, comme on le répète sans cesse dans les cours et dans les livres, en faisant observer qu'il s'est trompé, il n'a pas assuré que cette combustion avait lieu dans le poumon, car il a écrit :

« On peut conclure qu'il arrive de deux choses l'une, par l'effet de la respiration : ou la portion d'air éminemment respirable (*oxygène*) contenue dans l'air de l'atmosphère est convertie en acide carbonique en passant par le poumon; ou bien il se fait un échange dans ce viscère : d'une part, l'air éminemment respirable (*oxygène*) est absorbé, et de l'autre le poumon restitue à la place une portion d'acide carbonique presque égale en volume. »

C'est Lagrange qui le premier émit l'idée que la combustion s'opère dans les capillaires généraux, et depuis une foule d'expérimentateurs ont établi par l'expérience la vérité de cette opinion.

Pour démontrer que le changement de couleur du sang a bien lieu dans le poumon, on n'a qu'à observer cet organe chez la grenouille après l'avoir découvert. La transparence des membranes permet d'apercevoir parfaitement la différence de teinte du sang avant l'entrée et après la sortie.

C'est l'air qui produit le changement, car si, comme l'a fait Bichat, on adapte à la carotide d'un chien un robinet, le sang qui est vermeil devient noir dès que l'on arrête l'arrivée de l'air par un robinet placé sur la trachée-artère, et la teinte *vermeille reparaît si l'on permet* de nouveau la rentrée de l'air.

Ce fait parfaitement établi plus haut, de la pauvreté relative du sang veineux en oxygène et de sa richesse en acide carbonique si on le compare au sang artériel, suffirait à démontrer qu'il s'opère dans les capillaires situés entre les artères et les veines une absorption d'oxygène et une production d'acide carbonique. Mais Spallanzani et surtout W. Edwards ont prouvé ce fait capital d'une manière directe. Ce dernier savant enleva les gaz des poumons d'une grenouille en les comprimant sous le mercure, et fit passer cet animal sous une cloche remplie d'hydrogène sur le mercure. La grenouille respira un temps assez long; l'analyse des gaz montra qu'ils contenaient un volume d'acide carbonique plus considérable que celui du corps de l'animal.

A quel état l'oxygène est-il entraîné? Il n'est pas à l'état de dissolution. En effet, s'il était dissous, le sang des habitants des montagnes élevées renfermerait moins d'oxygène que celui des habitants des parties basses. Or, rien de pareil n'a été observé à Quito (2,908 mètres au-dessus du niveau de la mer), à Potosi (4,166 mètres), à Débà (4,810 mètres). Dans cette dernière localité la pression atmosphérique n'est guère que la moitié de celle qui existe au niveau de la mer, et par conséquent le sang devrait contenir moitié moins d'oxygène. D'autre part, MM. Regnault et Reiset ont observé que l'absorption de l'oxygène ne s'accroît pas quand un animal respire dans une atmosphère contenant deux et trois fois plus d'oxygène que l'air ordinaire.

Il est donc vraisemblable que l'oxygène forme une combinaison avec un des principes du sang. Ce principe n'est pas le sérum, car si l'on défibrine du sang et qu'on en sépare les globules, le sérum ne dissout guère plus d'oxygène que l'eau. Au contraire, si l'on bat avec de l'oxygène du sang défibriné contenant les globules, il absorbe environ deux fois plus de ce gaz que le sérum privé de globules (*M. Fernet*).

Le coefficient de solubilité de l'oxygène dans le sang est 0,028, c'est-à-dire à peu près semblable à celui de l'oxygène dans l'eau pure; il en est de même pour le sérum. Comme l'air renferme 1/5 de son volume d'oxygène, un litre de sang ne devrait dissoudre que le cinquième de $0^l,0287 = 0^l,0057$ à la pression ordinaire, tandis que la quantité réelle contenue dans le sang atteint $0^l,0954$.

Cette combinaison de l'oxygène avec les globules est très-éphémère, car le sang soumis à l'influence du vide perd ce gaz. La présence du sérum, de ses sels au moins, paraît être indispensable pour la fixation de l'oxygène, car du caillot de sang

artériel brunit lorsqu'on le lave, et il reprend la nuance vermeille si on l'imbibe de sérum.

On ne connaît pas la nature de la combinaison qui s'opère dans le sang entre l'oxygène et les globules. M. Liebig a émis l'opinion : 1° que le fer, principe constant des globules, fixe l'oxygène au poumon et devient du peroxyde de fer; 2° que ce peroxyde de fer est réduit à l'état de protoxyde par les éléments combustibles du sang; 3° que l'acide carbonique, produit principal de ces combustions, est changé en carbonate de fer; 4° que ce carbonate est décomposé au poumon en acide carbonique, qui s'échappe à travers les membranes de cet organe, et en protoxyde de fer, qui fixe l'oxygène de l'air.

D'autres expérimateurs attribuent aux globules eux-mêmes le rôle que M. Liebig a attribué au fer, mais on ne sait rien de précis sur ce point.

M. Brown Séquard a observé que si la circulation du sang a été arrêtée, on peut ramener la vie dans les nerfs et dans les tissus au moyen de sang défibriné, tandis que le sérum défibriné et privé de globules n'a pas cette propriété. Par conséquent, il paraît rationnel d'admettre que l'oxygène forme dans le sang une combinaison éphémère soit avec le fer des globules, soit avec ces globules eux-mêmes.

L'acide carbonique ne provient pas de l'atmosphère, car les gaz exhalés en contiennent plus que l'air, et de plus on voit sa proportion, faible dans le sang artériel, s'accroître au fur et à mesure que ce liquide traverse les organes où la combustion a lieu. Ce gaz est donc formé dans le corps, et il en est rejeté comme inutile, nuisible. Une certaine quantité de ce gaz se produit peut-être dans l'organisme par le changement des bicarbonates en carbonates neutres, ou par l'action d'un acide existant dans l'économie sur les carbonates qui s'y rencontrent. Mais la proportion de ces sels est si faible qu'il ne peut y avoir qu'une très-petite quantité de gaz carbonique provenant de cette source. Contrairement à ce qui arrive pour l'oxygène, le gaz carbonique paraît être dissous dans le sérum, car ce liquide agité avec du gaz carbonique en absorbe une plus forte proportion que le sang défibriné contenant les globules; le phosphate de soude et le carbonate de soude ne sont pas étrangers à cette dissolution, car l'expérience directe a montré à M. Fernet que si la solution de gaz carbonique suit la loi de Dalton avec l'eau salée, il n'en est pas de même avec les solutions de carbonate et de phosphate de soude. Les volumes de gaz dissous ne sont

pas proportionnels aux pressions. Outre le gaz qui se dissout, il y en a une certaine quantité qui se combine avec la soude ; or le sérum contient ces sels, et il a été constaté qu'une certaine quantité de gaz carbonique est retenue dans le sérum par une sorte de combinaison chimique.

L'azote forme tout au plus un dixième des gaz du sang. On admet qu'il s'y trouve en dissolution quoique ce liquide en contienne 2 à 3 pour 100, c'est-à-dire dix fois plus que l'eau.

376. **Variations dans les gaz expirés suivant les états pathologiques.** — On n'a que peu de renseignements sur ce point. Suivant MM. Hervier et Saint-Lager, la proportion d'acide carbonique décroît dans toutes les maladies où la respiration est entravée, comme dans la phthisie pulmonaire, la pneumonie, la pleurésie, la péricardie, les fièvres éruptives et les affections typhoïdes.

Dans le diabète, la chlorose, l'anémie et dans les maladies où il n'existe pas d'état fébrile, les variations dans la proportion de gaz carbonique sont peu sensibles. Dans les phlegmasies, l'acide carbonique augmente d'une façon notable.

Rayer, puis Doyère ont constaté que l'air expiré par les cholériques contient plus d'oxygène et moins de gaz carbonique que l'air expiré normalement.

Le malade a succombé toutes les fois que la proportion d'oxygène absorbé a été moindre que 1,75 et que l'acide carbonique exhalé n'a pas atteint 1,45 pour 100. La quantité d'oxygène absorbé est toujours plus forte que celle d'acide carbonique exhalé.

NUTRITION.

377. En résumé, l'animal ne vit qu'à la condition de s'alimenter et de respirer, c'est-à-dire d'ingérer des matières qui sont digérées, absorbées, transportées au sang, puis soumises dans ce liquide à l'action de l'oxygène.

Les aliments entraînés par le sang dans les divers organes y déterminent deux actions différentes. Une partie est brûlée, comme du charbon brûle dans un foyer, pour produire de la chaleur et de la force. Le reste s'organise pour former la chair et les tissus, car un animal, même considéré à l'état adulte et à une époque où son poids ne varie pas, fixe de la matière dans son organisme, et par suite en perd une proportion équivalente.

CHALEUR ANIMALE. POUVOIR MUSCULAIRE.

378. Ces deux questions sont intimement liées l'une à l'autre et à la respiration.

La température des animaux et même celle des végétaux n'est pas rigoureusement celle du milieu dans lequel ces êtres vivent. Chez les animaux à température propre (animaux à sang chaud) cette température est très-différente de celle du milieu. Elle varie avec les espèces. Elle est chez l'homme très-voisine de 37°, quel que soit le climat sous lequel il vit. Les deux points de température extrême entre lesquels l'homme peut vivre sont très-éloignés. Lui seul possède la faculté de pouvoir vivre sous les latitudes et les plus diverses, dans les climats les plus opposés, et à des hauteurs si variables que la pression atmosphérique y soit le tiers ou même la moitié de ce qu'elle est au niveau de la mer.

Les différentes parties du corps ne sont pas à la même température. Le refroidissement que les points extérieurs reçoivent du milieu ambiant abaisse leur température à 4 ou 5 degrés au-dessous de celle des parties internes. Les muscles sont plus chauds de 1°,5 à 2° que le tissu cellulaire.

C'est le sang qui, en parcourant le corps, équilibre la chaleur dégagée dans les divers organes. L'échange gazeux produit aux poumons abaisse un peu sa température, et celle des cavités gauches comparées aux cavités droites. Le sang veineux est un peu moins chaud dans les membres que le sang artériel, mais ce fait tient à la position externe de ces vaisseaux.

Les conditions qui font varier l'activité de la respiration, c'est-à-dire l'absorption de l'oxygène, amènent une variation correspondante et de même sens dans la chaleur animale. La température du corps est moindre chez le petit enfant et chez le vieillard que dans l'homme adulte, et nous avons vu que le phénomène respiratoire diminue d'énergie aux points extrêmes de la vie.

S'il se produit immédiatement après le repas un refroidissement momentané, il faut l'attribuer à ce que le sang se porte dans les muscles de l'appareil digestif qui fonctionnent avec énergie en ce moment.

La chaleur animale est produite par les réactions chimiques qui ont lieu dans le corps. La principale est la combustion du *carbone et de l'hydrogène* des aliments par l'oxygène de l'air.

Il se forme, outre l'acide carbonique et l'eau, différentes substances très-oxydées, l'urée, l'acide urique qui sont excrétés par l'urine, comme l'acide carbonique et l'eau sont excrétés par le poumon, et divers composés acides qui sont excrétés par la sueur.

Que devient cette chaleur? Elle remplit deux offices, comme la chaleur d'une machine ordinaire. Une partie de cette chaleur échauffe la machine animale, l'autre se change en mouvement musculaire qui produit, soit un travail extérieur (marche, travail des bras, de la tête, etc.), soit un travail intérieur (digestion, assimilation, etc.). De sorte que la chaleur observée est égale à la différence entre la chaleur produite et la chaleur qui s'est transformée en travail. Or, comme on connaît l'équivalent mécanique de la chaleur, c'est-à-dire la quantité de travail que peut accomplir une dose de chaleur, la chaleur produite est mesurable.

Si le muscle se contracte sans produire d'effet mécanique, la chaleur développée sera plus forte, puisqu'il n'y a que la chaleur, non utilisée sous forme de travail, qui ne disparaît pas. Mais alors même que le pouvoir musculaire produit un effet mécanique extérieur, il y a production de chaleur à l'intérieur du corps. L'expérience a montré qu'un muscle travaillant, se contractant, consomme plus d'oxygène que s'il est en repos: ainsi 100 volumes de sang, sortant d'un muscle en travail, au lieu de donner 6 volumes d'oxygène, n'en ont fourni que 2 volumes.

Tout le monde est d'accord pour admettre que le pouvoir musculaire est dû à la réaction de l'oxygène sur les aliments, mais il y a scission sur la manière dont la force musculaire est produite par cette réaction. Les uns admettent que le travail musculaire est produit par l'oxydation des aliments tels qu'ils sont dans le sang; les autres admettent que le phénomène n'a pas lieu dans le sang, que les aliments doivent être transformés en matière musculaire, et que c'est l'oxydation directe des muscles par l'oxygène qui produit la force.

La seconde manière de voir est la plus généralement admise; néanmoins, il nous semble qu'elle ne peut pas résister aux recherches récentes, et nous engageons nos lecteurs à étudier une conférence de M. Frankland sur ce sujet (1); nous ne pouvons qu'en donner les conclusions.

(1) *Revue des cours scientifiques*, n° 6, 1867.

1° Le muscle est une machine destinée à convertir l'énergie potentielle en force mécanique.

2° La force mécanique des muscles provient principalement, sinon entièrement, de l'oxydation des substances contenues dans le sang et non pas de l'oxydation des muscles eux-mêmes.

3° Dans l'homme, les principales substances employées à la production du pouvoir musculaire sont non azotées; mais les substances azotées peuvent aussi être employées au même objet et de là la grande augmentation de l'évolution de l'azote sous l'influence d'une nourriture animale, même sans aucune augmentation de travail musculaire.

4° Comme toutes les autres parties du corps, les muscles se renouvellent constamment; mais ce renouvellement n'est pas perceptiblement plus rapide pendant une grande activité musculaire que pendant un repos comparatif.

5° Après une quantité suffisante dans les aliments de substances albuminées afin de pourvoir au renouvellement des tissus, les meilleurs aliments pour la production du travail interne et externe sont les substances non azotées, telles que : huile, graisse, sucre, amidon, gomme, etc.

6° Les parties non azotées des aliments qui pénètrent dans le sang transforment toute leur énergie potentielle en énergie effective; les substances azotées, au contraire, quittent le corps avec une partie (un septième) de leur énergie potentielle.

7° La transformation de l'énergie potentielle en pouvoir musculaire est nécessairement accompagnée de production de chaleur à l'intérieur du corps, même quand le pouvoir musculaire s'exerce au dehors. C'est là sans doute la principale et probablement la seule source de la chaleur animale.

379. **Variations dans la chaleur animale.** — La chaleur animale éprouve des variations notables dans les états pathologiques. Les fièvres ont été caractérisées, depuis les temps les plus reculés, comme produisant une élévation de température très-sensible. Dans les fièvres intermittentes la température s'élève à 40°,42° même. La sensation de froid est produite d'ordinaire par une action nerveuse. Dans la fièvre typhoïde la température s'élève aussi à 40°, ou 42°, et même elle outrepasse ce point.

La température dépasse rarement 40° dans les érésipèles, la petite vérole, la rougeole, la scarlatine, même à l'époque où l'éruption est à son maximum. Dans les phlegmasies, et notamment dans le rhumatisme articulaire aigu et la pneumonie, la *chaleur dépasse quelquefois* 40°.

On connaît peu d'états pathologiques où la température s'abaisse : le choléra est de ce nombre.

Dans la méningite et dans les maladies qui attaquent les centres nerveux on observe des variations rapides et non déterminées dans la température.

TRANSFORMATIONS DES ALIMENTS DANS LE CORPS.

Nous savons donc qu'une partie des aliments absorbés par le sang est exhalée à l'état d'acide carbonique et de vapeur d'eau.

Le reste des aliments est assimilé, et nous allons chercher quelles sont les métamorphoses qu'ils subissent et quels sont les produits finaux qui en résultent.

Nous savons qu'il y a trois classes d'aliments, les matières albuminoïdes, les féculents, et les graisses.

380. **Transformations des matières protéiques.** — On avait admis que les matières albuminoïdes ne sont pas modifiées dans le corps, qu'elles sont simplement fixées dans les tissus et qu'elles n'interviennent en rien dans le phénomène respiratoire. Le nom d'aliments *plastiques*, donné à ces corps, peint parfaitement cette manière de voir. D'autre part, on pensait que les corps gras et féculents ont pour rôle unique de produire le phénomène respiratoire : de là le nom d'aliments *respiratoires* sous lequel on les désigne. Cette opinion est trop exclusive; l'acide carbonique et l'eau sont les produits principaux, mais non pas les produits uniques exhalés. Il s'en forme d'autres, l'urée, l'acide urique, et ces substances sont azotées; il s'échappe même dans le gaz exhalé par les poumons une certaine quantité d'azote libre. Il est un fait certain c'est que la trame des tissus animaux est azotée; mais il est non moins certain que divers tissus sont remplis de matières ternaires, tels sont : les graisses du tissu adipeux, la matière glycogène du foie. Lorsqu'un animal est soumis à une nourriture insuffisante, il continue à consommer de l'oxygène, et cet oxygène brûle ces corps gras, brûle même la trame organique de ses tissus, de sorte que, dans ce cas au moins, l'eau et l'acide carbonique sont produits en partie par les matières azotées des aliments.

Les matières albuminoïdes éprouvent dans le sang, puis dans les organes eux-mêmes où le sang les transporte, de nombreuses métamorphoses produites le plus souvent par oxydation, et pour s'en convaincre il suffit d'énumérer les divers

principes azotés que l'on trouve dans l'organisme. Voici les principaux :

Urine	Urée	$C^2 H^4 Az^2 O^2$.
	Acide urique	$C^{10} H^4 Az^4 O^6$.
	» hippurique	$C^{18} H^9 Az^4 O^6$.
	Cystine	$C^6 H^6 Az S^2 O^4$.
	Xanthine	
Sueur	Acide sudorique	
Foie	Acide taurocholique	$C^{52} H^{45} Az O^{14} S^2$
	» glycocholique	$C^{52} H^{43} Az O^{12}$
	Cholestérine	$C^{52} H^{44} O^2, 2 H O$
Pancréas	Leucine	$C^{12} H^{13} Az O^4$
	Tyrosine	
	Acide lactique	$C^6 H^6 O^6$
Muscles	Créatine	$C^8 H^9 Az^3 O^4$
	Créatinine	$C^8 H^7 Az^3 O^2$
	Inosite	$C^{12} H^{12} O^{12}$
	Acide inosique	$C^{10} H^8 Az^2 O^{12}$
	Sarkosine	$C^6 H^7 Az O^4$
	Sarkine	
Tissu des os	Osséine	

381. Transformations des aliments féculents. — Les matières féculentes se trouvent en petite quantité dans les tissus de l'organisme ; fait assez naturel chez les carnivores, mais très-surprenant chez les herbivores, et qui prouve que les féculents sont surtout les aliments respiratoires et qu'ils se brûlent très-facilement. La majeure partie des féculents est transformée en acide carbonique et en eau. Une autre portion est changée en graisses, et le reste, fraction minime d'ailleurs, est fixé dans certains tissus.

382. Glucose dans le foie. — L'existence des matières amyloïdes dans les tissus animaux se rattache à une découverte célèbre faite, en 1849, par un illustre physiologiste, M. Cl. Bernard, découverte que nous allons résumer, ainsi que les travaux dont elle a été l'origine.

Si l'on soumet un animal carnivore à une diète prolongée on trouve du sucre dans le tissu hépatique : ce fait a été vérifié dans une marmotte après un sommeil de trente-neuf jours, dans un fœtus à la fin de la gestation, dans des poulets enfermés dans l'œuf. La proportion de sucre trouvée dans le foie des carnivores, ou les animaux nourris exclusivement à la viande, est sensible-

ment aussi forte que dans le foie des herbivores ou des animaux nourris de matières féculentes ou sucrées.

On pouvait objecter à ces expériences que le sang arrivant au foie peut y laisser du sucre et que le foie ne fait que le retenir et l'accumuler. M. Bernard répondit à ces suppositions par une expérience aussi surprenante que concluante. Si on tue un chien, qu'on lui enlève le foie, puis, qu'ayant lavé cet organe de façon à dissoudre tout le sucre, on l'abandonne à l'air pendant une journée, on y trouve une proportion très-forte de sucre.

Si, enfin, on analyse le sang dans la veine porte, avant son arrivée dans le foie, et qu'on analyse le sang, sortant de cet organe dans les veines hépatiques, on observe une augmentation considérable dans la dose de sucre.

383. **Matière glycogène.** — Comme, d'autre part, la quantité de glucose ne s'accroît pas dans une alimentation grasse, M. Bernard en conclut que le foie possède une fonction spéciale, celle de former du sucre. Après avoir admis, avec M. Lehmann, que la glucose est formée directement avec les substances albuminoïdes, M. Bernard modifia bientôt cette opinion, parce qu'il trouva dans les tissus hépatiques une matière ternaire, féculente, susceptible de produire du sucre. Cette substance, appelée *glycogène*, peut être isolée de la manière suivante. On coupe le foie en menus fragments, on les fait bouillir avec de l'eau, et on filtre. On traite la liqueur par du noir animal, et on épuise le charbon avec de l'eau, puis on précipite le glycogène par l'alcool ou mieux par l'acide acétique cristallisable.

Le glycogène est une poudre blanche, soluble dans l'eau, qu'elle rend laiteuse, et insoluble dans l'alcool. Elle offre la composition de l'amidon, $C^{12}H^{10}O^{10}$, elle se colore en violet par l'iode, elle est changée en pyroxam par l'acide nitrique fumant, et elle fournit de la dextrine et de la glucose dans les mêmes circonstances que l'amidon végétal.

La transformation du glycogène en sucre s'opère au moyen d'un ferment analogue à la diastase, qu'on a trouvé dans le foie frais et même dans le sang.

Pour retirer la glucose du foie on épuise cet organe par l'eau, on évapore l'infusion à sec au bain-marie, et on traite le résidu sec à deux reprises par l'alcool. La solution alcoolique renferme le sucre.

On retirerait le sucre du sang par un procédé analogue. Le sang est défibriné par le battage. On ajoute au sérum le triple

de son volume d'alcool, et on sépare le coagulum. On évapore la liqueur à sec, et on reprend le résidu par l'alcool qui dissout le sucre (MM. Figuier, Lehmann).

On admit alors que le foie a pour fonction de produire du sucre et que ce corps résulte de la transformation d'une matière amylacée produite elle-même par des substances albuminoïdes. Il résulte de recherches récentes de MM. Rouget, Pavy, etc., que la formation du sucre n'appartient pas en propre au tissu du foie, et que la glycogénie n'est pas une fonction spéciale à cet organe.

D'après M. Pavy, la proportion de glycogène varie avec l'alimentation; forte si la nourriture est végétale, elle est au contraire faible si la nourriture est animale.

	Quantité de glycogène dans le foie.
Chien nourri de matières féculentes.....	17,23 pour 100.
» viande.....	6,97 »
» » mêlée de sucre.....	14,50 »

M. Rouget est arrivé à des résultats analogues. D'autre part, M. Sanson a annoncé qu'en donnant à des animaux une nourriture très-féculente, on trouve de la dextrine dans le sang et même dans les muscles; par conséquent les muscles donnés comme aliment apporteraient directement des matières amyloïdes. D'ailleurs, il existe dans les muscles une matière sucrée, nommée l'*inosite*, $C^{12}H^{12}O^{12}$, et de l'acide lactique, substance qui s'obtient par la transformation des substances féculentes; par conséquent, une nourriture à la viande introduit dans l'organisme des principes amyloïdes.

Enfin, on trouve une matière amylacée dans les muscles des mammifères nouveau-nés et dans les muscles d'un membre soumis à un repos absolu pendant un certain temps. Dès lors, tout porte à penser qu'il y a une matière amylacée qui intervient pour la formation du tissu musculaire, mais que cette matière disparaît dans les circonstances ordinaires et qu'elle est transformée en inosite et en acide lactique.

La fonction glycogénique n'appartient pas exclusivement au foie, car M. Bernard lui-même a reconnu une matière glycogène et le sucre dans certaines parties du fœtus, dans le placenta, dans l'amnios. Depuis cette époque, M. Rouget a trouvé des matières amylacées dans beaucoup de tissus du fœtus et surtout dans des parties variables avec les espèces, et il en conclut

d'une façon générale que le foie n'est pas un organe spécial de production du sucre ; que, de même que les corps albuminoïdes et gras entrent dans la constitution des tissus, les corps féculents se fixent aussi dans l'organisme, sont les éléments constitutifs de certains tissus, et que le sucre est un produit de transformation de ces matières amylacées, comme l'urée est un produit de transformation des corps albuminoïdes. Les féculents, transformés par le suc pancréatique et le suc intestinal en dextrine et en glucose, seraient absorbés avec le ferment qui produit cette transformation, de sorte que la glucose continuerait à se produire dans le sang. Suivant M. Rouget, ce sucre serait ensuite, en partie, brûlé par l'oxygène du sang pour produire de la chaleur et de la force, et en partie fixé dans les organes. Il se passerait, en résumé, dans la nature animale ce qui se passe dans la nature végétale, où nous voyons : 1° l'amidon de la semence, transformé en dextrine puis en sucre par la diastase, pénétrer dans la tige en raison de sa solubilité; 2° puis ces corps solubles se transformer en amidon et en cellulose.

M. Rouget a donné le nom de *zoamiline* à cette fécule animale qui est un élément constituant des tissus. Le sucre serait le résultat de la nutrition des tissus du foie et des autres organes contenant de la zoamiline.

Le sucre, ainsi formé dans le foie, passe ensuite dans le sang et y disparaît, brûlé par l'oxygène, dans les conditions de santé ; mais il peut arriver certaines circonstances naturelles ou artificielles qui diminuent ou accroissent la formation de ce sucre.

Si l'on pique la moelle au-dessous des nerfs phréniques la circulation devient beaucoup plus faible dans la région abdominale, la température s'abaisse, et on ne trouve plus de sucre dans la veine hépatique.

DIABÈTE ARTIFICIEL ET NATUREL.

384. On voit, au contraire, le sucre augmenter dans le sang des veines sus-hépatiques, lorsque l'on irrite les nerfs pneumogastriques, lorsque l'on pique un point spécial du plancher du quatrième ventricule, lorsque l'on injecte de l'essence de térébenthine, de l'éther ou du chloroforme dans la veine porte, ou simplement lorsqu'on inhale de fortes proportions de ces agents irritants, et encore lorsqu'on produit un empoisonnement par le curare, par la strychnine, par la brucine.

Nous allons suivre pas à pas les travaux de M. Bouchardat pour donner la théorie du diabète sucré naturel.

Rappelons d'abord que la digestion des féculents s'opère dans l'intestin sous l'influence des sucs pancréatique et intestinal, que la majeure partie des féculents n'est changée qu'en dextrine dans l'intestin et que la transformation de cette dextrine a lieu, surtout dans le sang, sous l'influence de la diastase intestinale absorbée en même temps que la dextrine.

Toutes les fois qu'il arrive dans le sang un excès de glucose, ce sucre passe dans les urines. On peut démontrer ce fait par l'expérience en injectant de la glucose dans les veines; s'il y en a peu on n'en trouve pas dans l'urine, s'il y en a beaucoup les réactifs l'y décèlent.

Les causes qui produisent un excès de glucose dans le sang peuvent être de deux ordres opposés : ou bien le sucre provient d'une secrétion trop grande, ou bien il résulte d'une destruction insuffisante; mais le plus souvent la véritable glucosurie, caractérisée par la continuité dans l'excès du sucre, tient à ces deux causes réunies. On a constaté que le sucre passe dans l'urine lorsqu'il y en a plus de 3 à 5 grammes à la fois dans le sang.

Il peut y avoir insuffisance dans la destruction de la glucose dans le sang, soit parce que l'oxygène n'intervient pas en quantité suffisante, soit parce qu'il s'y trouve des éléments plus combustibles.

Il y aura glucosurie lorsque, la nourriture étant très-féculente, il y a transformation exagérée des féculents en glucose dans le tube digestif; on voit en effet la glucose croître avec la proportion des aliments féculents. Chez les glucosuriques la transformation s'opère déjà dans l'estomac, et ce fait s'explique par suite de cette circonstance que tous les principes albuminoïdes sont susceptibles d'agir sur l'amidon : ils ne diffèrent que par la rapidité de leur action. D'ailleurs, on a constaté directement que si l'on enlève le pancréas à des pigeons, ils peuvent, après leur rétablissement, digérer la matière amylacée. M. Bouchardat a, de plus, observé que l'estomac des glucosuriques est généralement très-développé et que les personnes qui ont de la tendance au diabète préfèrent les féculents, qu'elles mangent beaucoup, et enfin qu'elles mangent très-vite, toutes circonstances qui occasionnent un plus long séjour dans l'estomac. Or, lorsqu'un organe fonctionne avec exagération, il acquiert une énergie plus grande, et il

n'est pas impossible d'admettre que dans ces circonstances le suc gastrique ne se modifie insensiblement et ne devienne apte à dissoudre les matières amylacées.

La glucosurie est accompagnée d'une soif continuelle; or, on comprend que, puisque les aliments exigent huit à dix fois leur poids d'eau pour être dissous, l'eau du suc gastrique soit insuffisante si la digestion des principes féculents s'opère dans l'estomac en même temps que celle des principes protéiques.

Le sucre disparaît ordinairement de l'urine des diabétiques lorsqu'on les soumet à une alimentation exclusive à la viande. Le contraire n'a lieu que si la maladie est extrêmement développée, et il faut admettre dans ce cas que l'énergie du ferment diastasique et son abondance sont telles qu'il transforme en sucre l'inosite, la matière glycogène de l'organisme, et peut-être encore d'autres principes.

Si l'on admet cette théorie du diabète on s'explique pourquoi le sucre disparaît chez les malades agonisants ou atteints de fièvre, car on sait que dans les malades à l'agonie ou chez les fiévreux les sucs gastrique, pancréatique, etc., perdent la faculté digestive.

Dans beaucoup de cas le corps est saturé de matières glycogéniques sans qu'il y ait passage du sucre dans les urines, parce que le sucre est brûlé au fur et à mesure dans le sang. Mais si dans cet état de saturation il survient un trouble dans la circulation, ou qu'un chagrin prolongé conduise la personne saturée à rester plus sédentaire, la destruction de la glucose dans le sang est diminuée par suite du ralentissement dans l'énergie de la respiration, et alors le sucre apparaît dans les urines; en général, toute cause qui produit une diminution du phénomène respiratoire tend à ralentir la destruction de la glucose dans le sang, et elle amène le diabète si les tissus sont saturés de matières glycogéniques.

385. **Transformation des matières grasses.** — Il a été établi par un grand nombre d'expérimentateurs, opérant sur des animaux très-différents, que tous ne font pas qu'assimiler les corps gras des végétaux, mais encore qu'ils forment de la graisse dans leurs tissus. La graisse donnée seule comme nourriture amène l'inanition. Si l'on soumet des animaux à une alimentation variée, il y a beaucoup plus de graisse assimilée qu'il n'y en a dans la nourriture donnée; les corps gras mélangés aux autres aliments facilitent l'engraissement. Les matières amylacées et sucrées se transforment en substances

grasses avec facilité; il n'est pas démontré, mais il est probable que les matières azotées peuvent être changées en graisses.

386. **Intervention des composés minéraux dans la nutrition.** — Le rôle des composés minéraux est à peine connu. Le *fer* existe dans les globules du sang, et l'hématosine en renferme jusqu'à 7 pour 100; nous avons donné la théorie (375) à laquelle la présence du fer dans le sang a donné lieu, mais nous savons qu'aucune preuve sérieuse ne la confirme. Il est parfaitement certain que le fer se retrouve dans l'œuf et dans le lait, et que la diminution de ce corps dans le sang produit un trouble dangereux dans l'organisme.

On trouve du *chlorure de sodium* dans la plupart des liquides animaux. On pense, avons-nous dit, qu'il est l'origine de l'acide chlorhydrique, du suc gastrique, de la soude qui est dans les sucs de l'intestin. On sait que ce sel forme une combinaison avec la glucose, on a signalé aussi l'existence d'un composé de chlorure de sodium et d'urée; c'est pourquoi l'on admet que le sel intervient dans les transformations et l'élimination du sucre et de l'urée. Il aide à la dissolution de l'albumine et de la caséine dans certaines humeurs; il s'oppose à la dissolution des globules du sang, du chyle, et de la lymphe, et tout porte à penser qu'il joue, comme les autres sels d'ailleurs, un rôle important dans l'absorption des liquides par les diverses membranes.

Le *phosphate de soude* est susceptible de favoriser l'absorption de l'acide carbonique dans le sang, et, par suite, on admet qu'il joue un rôle actif dans la respiration.

Le *phosphate de chaux* se trouve dans la plupart des matières animales. Ce sel forme la majeure partie de la matière minérale des os, il existe dans la cendre des matières albuminoïdes. Nous savons qu'il pénètre dans l organisme, en dissolution dans les eaux, à la faveur de l'acide carbonique. Cette substance, ainsi que le carbonate de chaux, le phosphate de magnésie, la silice a pour effet de donner de la solidité à la charpente des animaux, car Chossat a constaté que les os des pigeons que l'on prive complétement de phosphate de chaux s'amincissent au point de se briser. Le phosphate de magnésie ne peut le remplacer absolument.

URINE.

387. Nous avons établi, dans l'étude des phénomènes respiratoires, qu'il se forme dans le sang de l'acide carbonique et de l'eau par l'action de l'oxygène de l'air sur les principes carbonés

et hydrogénés des aliments, et que ces deux produits sont éliminés par les poumons et par la peau. Les principes azotés et salins des aliments, inhabiles à opérer la nutrition, ou devenus inutiles après avoir joué leur rôle dans l'économie, sont enlevés au sang par les reins et sont éliminés du corps par l'urine. Les reins sont donc des organes d'épuration, et l'urine un liquide excrémentitiel. Si l'on fait macérer la substance des reins avec de l'eau ou avec de l'alcool, on obtient, après la séparation de l'albumine par la chaleur, beaucoup des substances organiques que nous avons trouvées dans les autres organes, la leucine, la xanthine, l'hypoxanthine, la taurine, l'inosite, la créatine des muscles, et la cystine.

L'urine humaine à l'état normal est un liquide de teinte ambrée, dont la concentration et par suite la densité varient avec l'âge, le sexe et l'état de la digestion. Cette sécrétion est beaucoup plus abondante, à proportion, chez l'enfant que chez l'homme, mais aussi l'urine des enfants est plus riche en eau, plus pâle et moins dense que celle de l'homme.

La quantité d'urine chez la femme est à celle de l'urine chez l'homme dans le rapport de 13 à 12 environ.

L'urine de l'homme est pâle, chargée d'eau, après d'abondantes ingestions de ce liquide. Sa densité varie de 1,003 à 1,008; cette densité peut s'élever à 1,030 après un repas abondant; elle est alors jaune. L'urine moyenne est celle du matin au lever; sa densité est de 1,018 environ, elle varie entre 1,015 et 1,022.

L'eau ingérée est évacuée par l'urine après cinq à six heures. La proportion d'urine est extrêmement variable; elle oscille entre 600 à 3,000 grammes par vingt-quatre heures: 1,200 à 1,500 grammes sont à peu près le terme moyen.

Trois causes principales influent sur l'abondance de cette sécrétion :

1° La nature du sang : un sang très-aqueux l'augmente;

2° La vitesse de circulation dans les capillaires des reins;

3° L'activité de la respiration pulmonaire et cutanée. La sécrétion urinaire varie en sens inverse des phénomènes respiratoires; ainsi, la quantité d'urine émise est plus forte l'hiver que l'été, dans les pays froids que dans les pays chauds. Après un bain froid la sécrétion urinaire atteint son maximum.

Certaines substances, les sels, le nitre par exemple, augmentent la quantité d'urine; on dit que ce sont des diurétiques. D'autres la retardent et la diminuent ; les cantharides notamment.

La proportion des éléments solides soustraits au corps par l'urine peut varier du simple au double, de 40 à 80 grammes pour vingt-quatre heures.

L'urine humaine est acide dans l'état normal. Cette acidité provient de l'action de l'acide urique et des autres acides de l'urine sur les phosphates alcalins. Ces acides leur enlèvent une partie de l'alcali et il en résulte des phosphates acides. De l'acide urique ou hippurique peut même se trouver en excès dans l'urine.

COMPOSITION DE L'URINE NORMALE DE L'HOMME.

Eau	936,76	931,42	932,41
Matières solides	63,24	68,58	67,59
	1000,00	1000,00	1000,00

Les matières solides se répartissent de la manière suivante :

Urée	31,45	32,91	32,90
Acide urique	1,02	1,07	1,07
Acide lactique	1,49	1,55	1,51
Extrait aqueux	1,62	0,59	0,63
Extrait alcoolique	10,06	9,81	10,87
Lactate d'ammoniaque	1,89	1,96	1,73
Chlorure de sodium et sel ammoniac.	3,64	3,60	3,71
Sulfates alcalins	7,31	7,29	7,32
Phosphate de soude	3,76	3,66	3,98
Phosphates de chaux et de magnésie.	1,13	1,18	1,10
Mucus	0,11	0,10	0,11
	63,48	63,72	64,90

(M. Lehmann.)

INFLUENCE DU RÉGIME ALIMENTAIRE SUR LA COMPOSITION DE L'URINE.

NATURE du régime alimentaire.	RÉSIDU de l'urine.	URÉE.	ACIDE urique.	AC. LACTIQUE et lactates.	MATIÈRES extractives.
Régime mêlé	67,82	32,498	1,183	2,725	10,489
Régime animal	87,44	53,198	1,478	2,167	5,196
Régime végétal	59,24	22,481	1,021	2,669	16,499
Régime non azoté	41,68	14,408	0,735	5,276	11,854

(M. Lehmann.)

La quantité d'acide libre, évacuée en vingt-quatre heures, représente 2 gr. à 2gr, 5 grammes d'acide oxalique. L'acidité est à son minimum le matin et à son maximum la nuit.

La réaction de l'urine résulte de l'alimentation. En effet, cette sécrétion chez les herbivores est alcaline parceque les aliments, étant très-carbonés, donnent avec les bases, qui sont dans ce liquide, des bicarbonates; mais on peut rendre acide l'urine d'un herbivore en le soumettant à un régime animal. Les urines des herbivores sont troubles, elles contiennent de l'urée, de l'acide hippurique, peu de phosphates; elles ne renferment pas d'acide urique.

Inversement l'urine des carnivores est acide et claire. On la rend alcaline et trouble en soumettant les carnivores à un régime végétal.

L'urine des carnivores est plus riche en urée et en acide urique que celle de l'homme et des herbivores; l'acide hippurique y fait défaut.

Des exercices violents, la fatigue, les excès, rendent l'urine humaine alcaline. Ce fait est dû à ce que la combustion, devenue plus active dans ces circonstances, transforme l'acide urique en urée, et que ce corps n'a pas, comme l'acide urique, la faculté d'enlever aux phosphates l'excès d'alcali qu'ils renferment.

L'urine, au sortir du corps, ne tarde pas à déposer des flocons de mucus. Bientôt son acidité s'exalte par suite d'une formation plus abondante d'acide urique; on voit souvent cet acide se déposer en prismes rhomboïdaux. Il se forme aussi d'autres acides et notamment de l'acide lactique. Au bout de quelques jours l'urine perd son acidité et devient franchement alcaline par suite de la formation d'une forte proportion de carbonate d'ammoniaque. Ce sel est produit aux dépens de l'urée :

$$C^2O^2Az^2H^4 + (2\,H^2O^2) = 2\,(CO^2, AzH^4O).$$

Cette transformation de l'urée est favorisée par la présence du sédiment muqueux que dépose l'urine abandonnée à l'air, par la levûre de bière et par les matières albuminoïdes.

L'urée est le principe solide le plus abondant de l'urine. La sécrétion urinaire chez l'homme produit environ 32 grammes d'urée en vingt-quatre heures, mais cette quantité peut varier dans des limites étendues. Une alimentation très-azotée l'augmente, tandis qu'une nourriture peu riche en azote la dimi-

nue. Cependant l'urée ne disparaît pas totalement chez un animal maintenu dans un jeûne rigoureux, elle se forme aux dépens de l'organisme.

Lorsque la sécrétion urinaire devient plus considérable, serait-ce même à la suite d'ingestions abondantes d'eau pure, la quantité d'urée produite augmente. Elle s'accroît aussi lorsque le corps est soumis à des exercices fréquents, lorsqu'il y a beaucoup de travail physique.

On peut admettre, en résumé, que l'urée diminue lorsque le mouvement du sang se ralentit, et qu'elle augmente toutes les fois que la circulation s'active.

Il n'y a qu'une très-petite quantité d'urée dans le sang; elle devient plus forte lorsque les reins fonctionnent mal. L'urée ne se forme pas dans les reins, car MM. Dumas et Prévost, dans une expérience à juste titre célèbre, ont constaté que le sang des animaux auxquels on a fait l'ablation de ces organes contient de l'urée.

Elle ne se produit pas dans les muscles, mais dans le sang; en effet, la créatine se transforme facilement en urée au dehors de l'organisme : or, malgré la quantité notable de créatine qui existe dans les muscles on ne rencontre pas d'urée dans la chair musculaire. Au contraire, il suffit de prendre parmi ses aliments de la créatine, de la gélatine ou des matières analogues pour voir l'urée se former en plus grande abondance dans l'urine. Il est donc rationnel d'admettre que ces substances ont été brûlées dans le sang et que leur azote s'est éliminé à l'état d'urée.

Tout l'azote des aliments ne disparaît pas; une partie reste dans l'organisme, car ce corps entre dans la composition de nos tissus.

Au commencement du siècle on avait fondé de grandes espérances sur l'emploi de la gélatine dans l'alimentation, parce que cette substance est très-azotée et qu'elle peut s'obtenir à bas prix. Ces espérances ont été complétement déçues, la gélatine est totalement brûlée dans le sang, et changée en urée que l'urine élimine au dehors.

La sécrétion urinaire produit chaque jour de $0^{gr},5$ à 1 gramme d'acide urique. Il croît pendant la digestion, il diminue lorsque le corps se fatigue, et alors il est transformé en urée. En général, il se développe toutes les fois que l'oxydation est entravée par la circulation, et une augmentation dans l'acide urique correspond à une diminution dans l'urée. Cet acide abonde dans l'urine des goutteux.

L'acide urique, l'urate d'ammoniaque et l'urate de soude se déposent souvent dans l'urine quelques heures après son émission.

L'acide hippurique se rencontre en petite quantité dans l'urine humaine. Il se forme dès qu'on ingère de l'acide benzoïque. L'acide lactique ne s'y produit que lorsque la digestion et la respiration éprouvent des altérations. Il apparaît dans les fièvres et toutes les fois que la digestion et la circulation sont entravées.

On peut démontrer la présence de la créatine et de la créatinine dans l'urine en versant du chlorure de zinc dane l'urine concentrée. La créatinine forme avec ce sel un précipité cristallin qui entraîne la créatine.

Un adulte perd, dans la sécrétion urinaire, par vingt-quatre heures environ $1^{gr},16$ de créatinine et $0^{gr},51$ de créatine.

La glucose existe toujours dans l'urine normale, quelle que soit l'alimentation. Pour y déceler cette matière on prend un litre d'urine au moins; on y ajoute 20 à 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique par litre, et on abandonne la liqueur au repos pendant une journée : l'acide urique se précipite. On sépare cet acide, on sature la liqueur, on l'étend de 1,200 à 1,500 centimètres cubes d'alcool à 90°, puis on y ajoute un peu de potasse en solution alcoolique. Au bout de vingt-quatre à trente-six heures on décante la liqueur, en agitant légèrement, afin d'entraîner en même temps des flocons de phosphates qui se sont déposés, et on lave un peu le vase. Il reste sur les parois une matière gommeuse, qui est du sucrate de potasse précipité par l'alcool. On dissout ce sucrate dans l'eau, on y verse de la potasse en excès et une solution de sulfate de cuivre très-étendue, de façon à redissoudre le précipité d'hydrate d'oxyde de cuivre qui s'est formé d'abord, et on chauffe vers 80°; il se forme un précipité rouge de sous-oxyde de cuivre. M. Brücke a indiqué une deuxième méthode. On verse dans l'urine de l'acétate de plomb, on filtre et on ajoute à la liqueur du sous-acétate de plomb. Il se forme un deuxième précipité; on le lave avec une dissolution de chlorure de sodium, on jette sur un filtre, on comprime fortement, et on délaye dans l'eau. On ajoute au mélange une quantité d'acide oxalique suffisante pour changer tout le plomb en oxalate, on sépare celui-ci par le filtre, et on ajoute du carbonate de chaux à la liqueur pour la débarrasser de l'excès d'acide oxalique. Enfin, on filtre et on obtient le sucre à peu près pur en dissolution dans le liquide.

La quantité de sucre existant dans l'urine normale atteint

ngt-quatre heures 1^{gr} à 1^{gr},5, d'après M. Brücke, à qui on la méthode précédente, et d'après M. Bence Jones. Elle est de 1 millième environ.

ıs avons insisté sur la manière d'opérer parce que si l'on ɜ de la potasse dans de l'urine normale, puis une solution ue de sulfate de cuivre, de façon que le précipité bleu lissolve, on n'obtient pas de précipité de sous-oxyde de ɜ en chauffant à 75° ou 80°, mais seulement une coloration ; or des urines diabétiques, contenant une proportion de se aussi faible, donneraient un précipité dans les mêmes ıstances. La cause de ce fait est vraisemblablement l'exis- dans les urines normales de certaines matières qui man- : dans les urines diabétiques. La créatinine est dans ce l'après M. Vinogradoff, cette substance dissout parfaitement ıs-oxyde de cuivre en présence de la potasse.

rine normale du chien est tellement chargée de substances ›les de dissoudre le sous-oxyde de cuivre, qu'on peut souvent ıter 3 à 5 pour 100 de sucre sans que l'on obtienne le pré- jaune ou rouge à 75°. Par conséquent il ne faut pas con- l'absence du sucre dans une urine de ce fait qu'elle ne ıit pas de sous-oxyde de cuivre avec la liqueur de Fehling; réaction est très-sensible dans les cas de diabète aigu, elle ›in de l'être dans le diabète chronique.

ıprès M. Schunck il existe dans l'urine un glucoside qui se ıble en indigo bleu et en glucose : on lui a donné le nom *ican*.

ɜ matières extractives représentent un poids de 0^{gr},20 en- ı par vingt-quatre heures pour chaque kilogr. d'urine. On uve aussi des matières grasses; leur proportion est extrê- ent faible.

quantité de principes minéraux rejetés par l'urine est consi- ble : elle est de 15 gr. environ par vingt-quatre heures; cette ıtité peut monter à 25 gr. et descendre à 8 gr. Elle est plus ɛ chez les femmes et surtout chez les enfants. Parmi ces ères solides sont des *phosphates*, le phosphate de soude, hosphate de chaux, et celui de magnésie. La quantité d'a- phosphorique éliminée par l'urine oscille entre 3^{gr} et 5^{gr} ingt-quatre heures. Cet acide augmente pendant la diges- il diminue durant la nuit. Il diminue chez les femmes pen- la grossesse, et le huitième mois il y en a si peu qu'on y ve à peine ses réactions ainsi que celles de la chaux. L'u- *renferme toujours* des chlorures alcalins et surtout du

chlorure de sodium. Leur dose augmente quand on en ingère davantage, mais tout ne s'élimine pas par cette voie. La proportion de chlore augmente quelques heures après le repas, elle est au minimum pendant la nuit. L'exercice en accroît la production. Le poids de chlore évacué en vingt-quatre heures est de 10^{gr} environ. On trouve des sulfates dans la sécrétion urinaire, la quantité s'élève pendant la digestion; elle est de 2^{gr} moyennement en vingt-quatre heures.

L'urine acide normale ne contient pas de sels ammoniacaux, elle en renferme quand elle devient alcaline. Il en est de même de l'urine des herbivores, qui est toujours alcaline. L'urine renferme de l'azote et surtout du gaz carbonique.

Les substances non alimentaires ingérées se retrouvent dans les urines, à moins qu'elles ne soient susceptibles de réagir sur certains principes de l'organisme pour donner des composés insolubles. Les sels métalliques sont dans ce cas, car ils produisent des précipités avec les matières albuminoïdes.

Les substances non précipitables dans l'organisme et d'une oxydation difficile, comme les chlorures, les iodures, les sulfates, les nitrates, l'urée, la quinine, la plupart des matières odorantes et colorées, se retrouvent inaltérées dans l'urine. Au contraire, les corps oxydables subissent dans l'organisme les transformations qu'ils éprouvent sous l'influence des réactifs oxydants; les sulfures alcalins sont transformés en sulfates, les sels organiques alcalins en carbonates, l'acide benzoïque et l'acide cinnamique en acide hippurique, l'acide urique en urée, la salicine en saligénine et en acide salicylique. L'oxydation de certaines matières est plus complète; elle donne naissance à l'acide carbonique et à l'eau, c'est-à-dire aux produits ultimes de l'oxydation des corps organiques : la mannite est dans ce cas. Il en est probablement de même pour beaucoup de substances qui ne se retrouvent jamais dans la sécrétion urinaire, même après une ingestion abondante : l'alcool, l'éther, les résines, diverses essences, la matière colorante des feuilles, du tournesol, de la cochenille et de l'orcanette, la théine, l'amygdaline, l'aniline, le camphre, etc.

La rapidité du passage des corps dans l'urine est liée à leur solubilité. L'iodure de potassium se trouve dans l'urine quelques minutes après qu'il a été administré. Il faut plus de temps pour que l'urine prenne l'odeur qui se développe après l'ingestion des asperges et la respiration des vapeurs d'essence de térébenthine.

Nous avons fait connaître la nature de l'urine des mammifères. Celle des ophidiens est solide, et composée surtout d'acide urique; celle des batraciens est liquide, elle renferme peu d'urée. L'urine et les excréments des oiseaux et des poissons contiennent surtout des urates acides; il s'y trouve des phosphates terreux et un peu d'urée.

388. **États pathologiques.** — La sécrétion urinaire augmente dans certaines affections (*diabète*, *polydipsie*). Dans le premier cas sa densité peut s'accroître, parce que le sucre y est souvent en forte proportion; elle atteint quelquefois 1,040. Dans la polydipsie, cette densité descend à 0,001. Elle diminue dans les maladies du foie et dans les fièvres.

Diabète. La quantité de sucre sécrétée par l'urine peut atteindre plusieurs centaines de grammes en vingt-quatre heures (1).

M. Bouchardat, à qui l'on doit d'importants travaux sur cette affection, a montré que l'on entravait la formation du sucre et qu'on l'arrêtait même en soumettant le malade à une nourriture privée de principes féculents et sucrés, en lui donnant par exemple, au lieu de pain ordinaire, du pain dit pain de *gluten*, fabriqué avec de la farine débarrassée d'amidon par le lavage (343).

L'acide urique diminue ou disparaît dans l'urine des diabétiques.

ANALYSES D'URINES DIABÉTIQUES PAR MM. SIMON ET BOUCHARDAT.

	SIMON.		BOUCHARDAT.
	I.	II.	I.
Densité	1,018	1,016	»
Eau	957,00	960,00	837,58
Matières solides	43,00	40,00	162,42
Urée	traces	7,99	8,27
Acide urique	traces	traces	traces
Sucre	39,80	25,00	134,42
Extrait alcoolique, Extrait aqueux, Sels	2,10	6,50	5,27
Phosphates et mucus	0,52	0,80	0,24
Albumine	traces	traces	traces
Oxyde de fer	»	»	0,14

M. Cl. Bernard a montré que l'on pouvait produire le diabète artificiellement en faisant une blessure au quatrième ven-

(1) Voir, aux essais de l'urine, le dosage de ce sucre (391).

tricule. L'empoisonnement lent avec le curare, l'action lente de la strychnine sur des grenouilles, la destruction de la moelle épinière chez les grenouilles, etc. (383) produisent le diabète. Le diabète artificiel dépend du foie, car cet état ne peut jamais être obtenu chez une grenouille à laquelle on a enlevé cet organe. M. Saïkowsky a montré que si on arrête la formation de la matière glycogène dans le foie d'un lapin, résultat que l'on atteint facilement par l'action lente des arséniates, cet animal ne peut devenir diabétique ni par le curare ni par la piqûre du quatrième ventricule.

Anémie, chlorose. L'urine est pâle et à peine acide chez les anémiques, elle devient même alcaline quelquefois. Elle est riche en sels, pauvre en principes organiques.

L'urine des chlorotiques renferme une certaine quantité de fer. On y reconnaît facilement ce métal à l'aide du prussiate jaune de potasse.

La sécrétion urinaire diminue considérablement dans les fièvres, elle est plus colorée et plus dense que l'urine normale. Son acidité croît parce que l'acide urique se forme en plus grande abondance, et qu'il s'y développe de l'acide lactique. L'urée disparaît en proportion à peu près inverse. Les matières extractives augmentent; les sels et surtout le chlorure de sodium diminuent.

Dans la fièvre scarlatine et dans la petite vérole l'urine contient de l'ammoniaque, quoiqu'elle garde sa réaction acide.

La quantité d'urée et surtout d'acide urique croit dans les maladies inflammatoires.

L'urine des phthisiques est plus riche en acide urique que l'urine normale; on y observe des substances graisseuses.

L'urée diminue pendant les affections nerveuses.

On rencontre dans l'urine des cellules épithéliales, lorsque les pellicules se détachent dans les érysipèles, dans la scarlatine, à l'origine de la maladie de Bright, et dans diverses affections urinaires.

La fibrine et les globules du sang apparaissent dans l'urine pendant les inflammations des organes génitaux et urinaires. Dans le catarrhe et dans la paralysie de la vessie la sécrétion urinaire contient de l'urate d'ammoniaque. L'urine se décompose dans le corps des personnes atteintes de catarrhe à la vessie; on y observe des monades, des vibrions et des mycodermes.

Le mucus se trouve en petite quantité dans l'urine normale. Dans le catarrhe de la vessie et dans diverses maladies des or-

ganes génito-urinaires, le mucus croît en quantités assez considérables pour rendre l'urine trouble ou laiteuse.

On trouve du pus dans l'urine lorsqu'il s'établit des suppurations dans les membranes génito-urinaires, dans les reins, ou lorsqu'un abcès se déclare dans ces régions.

L'urine des ictériques renferme les acides et les matières colorantes de la bile. Ces acides passent aussi dans l'urine pendant les pneumonies. La bile s'y trouve souvent elle-même, et alors l'éther bouillant, agité avec l'urine, prend une couleur jaune verdâtre.

La sécrétion urinaire diminue ou disparaît pendant le choléra.

La proportion de phosphates s'élève dans les affections nerveuses. La quantité de chlore décroît surtout dans les pneumonies, dans les diarrhées rebelles, pendant le choléra.

On trouve du chyle, de la caséine dans certaines urines. L'urine est brune pendant les rhumatismes aigus, elle est rouge dans plusieurs maladies où la matière colorante du sang passe dans l'urine, elle est presque incolore dans la migraine et dans les affections nerveuses.

389. **Sédiments urinaires.** — L'urine humaine, abandonnée à elle-même, dépose souvent des corps solides, cristallins. Pendant les fièvres on voit s'y former de l'*urate de soude* très-peu de temps après l'émission. Ces cristaux sont microscopiques, et l'aspect du dépôt est corpusculeux et incolore. On les reconnaît à ce qu'ils se dissolvent lorsqu'on chauffe l'urine.

L'urine laisse déposer quelquefois, trois ou quatre heures après l'émission, des prismes à base rhombe d'acide urique.

Lorsque la fermentation ammoniacale s'est développée on observe souvent un dépôt d'urate d'ammoniaque, souillé de phosphate ou de carbonate calcaires et de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce sédiment forme des grains opaques blanchâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide acétique, insolubles dans l'ammoniaque.

D'autres fois il se sépare des cristaux d'oxalate de chaux et de phosphate ammoniaco-magnésien.

Il se sépare aussi de l'urine, dans des circonstances assez peu communes et mal définies, une matière organique sulfurée, nommée *la cystine*. Cette substance est incolore, insoluble dans l'eau chaude et soluble dans l'ammoniaque.

Outre ces substances cristallisées, l'urine dépose des matières organisées; on y trouve toujours du mucus, quelquefois du pus,

des spermatozoïdes, des globules du sang, de l'albumine coagulée.

Calculs urinaires. — On donne ce nom à des substances solides qui se réunissent en concrétions dans la vessie. D'autres fois, ces matières s'échappent avec l'urine en petits grains ou en poudre; on les désigne par le nom de *gravelles*.

Ces dépôts sont formés par diverses matières, l'acide urique, l'urate de soude ou d'ammoniaque, le carbonate de chaux, l'oxalate, le phosphate de cette base, le phosphate ammoniaco-magnésien, la cystine et l'oxyde xanthique.

Pour obtenir la cystine on traite les calculs par une solution de carbonate de soude, et on ajoute de l'acide acétique à la liqueur. Le liquide dépose la cystine en plaques hexagonales, très-belles.

Pour retirer cette matière des reins on précipite l'extrait, privé d'albumine par la chaleur, au moyen du sous-acétate de plomb; on sépare le plomb par l'acide sulfhydrique, et on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle se trouble par l'addition d'un volume d'alcool égal au sien. On chauffe pour faire disparaître ce précipité et on abandonne au refroidissement. On obtient un dépôt brun, qui renferme de l'inosite, de la cystine, de la xanthine et de l'hypoxanthine. On traite cette matière par le carbonate de soude et on filtre : la liqueur ne renferme plus que les deux premières matières; on y ajoute de l'acide acétique, qui précipite la cystine.

Cette matière est soluble dans les alcalis caustiques et même dans les carbonates de ces bases, à l'exception du carbonate d'ammoniaque. Elle se dissout dans les acides minéraux, elle est précipitée par l'acide acétique. Chauffée à l'air, elle donne de l'acide sulfureux. Calcinée avec un alcali, elle fournit du sulfure.

On apprendra plus loin à reconnaître la nature de ces calculs.

ANALYSE D'UN CALCUL URINAIRE.

Urate de soude	9,77
Phosphate de chaux	34,74
Phosphate ammoniaco-magnésien	38,35
Carbonate de chaux	3,14
Carbonate de magnésie	2,55
Albumine	6,87
Eau et perte	4,58
	100,00

(M Lindbergson.)

ANALYSE D'UN CALCUL URINAIRE FERRUGINEUX HUMAIN.

Oxyde de fer	38,81
Alumine	23,00
Silice	17,25
Chaux	8,02
Eau	10,89
Perte	2,03
	100,00

(M. Boussingault.)

ANALYSE D'UN CALCUL URINAIRE.

Acide urique	10
Urate d'ammoniaque	40
Phosphate d'ammoniaque	5
Oxalate de chaux	15
Matière animale	20
Humidité et perte	10
	100

(M. Laugier.)

ANALYSE D'UN CALCUL CYSTIQUE.

Cystine	97,5
Phosphate et oxalate de chaux	2,5
	100,0

(Lassaigne.)

ESSAI DES URINES (1).

390. On réunit l'urine émise pendant vingt-quatre heures, on mesure son volume, et on en prélève 250^{gr}., qu'on abandonne au repos pendant vingt-quatre heures; ou bien, on analyse l'urine recueillie le matin, après le sommeil.

Nous connaissons la réaction et la densité normales de l'urine (387). On commencera par déterminer, au moyen de papier de tournesol, la réaction de cette urine, puis on en prendra la densité, car la présence d'un excès d'eau de l'albumine diminue sa densité, et celle du sucre ou des sels l'augmente. On n'attachera pas trop de confiance à l'urinomètre, aréo-

(1) Nous sommes heureux de reconnaître que nous devons la plupart des détails suivants à M. Renault, pharmacien en chef à l'asile de Vaucluse, qui a eu l'occasion de faire, pendant plusieurs années, de nombreux essais d'urine.

mètre construit pour ces sortes d'essais, parce que la graduation de ces appareils laisse souvent beaucoup à désirer; le 0 est en haut de la tige, il est divisé en 60 à 70 parties. Si on tenait à s'en servir, il serait bon de vérifier la graduation au moyen d'urines dont on aurait pris la densité par la méthode du flacon. La densité de l'urine normale oscille entre 1,012 et 1,025.

GLUCOSE.

391. Le sucre contenu dans l'urine des diabétiques est une variété de glucose. La quantité d'urine sécrétée dans cette maladie s'accroît, et elle peut même devenir très-considérable, car on a vu des malades émettre jusqu'à 20 litres d'urine. Nous avons dit que cette urine peut renfermer de très-fortes proportions de sucre; aussi est-elle sucrée plus dense que l'urine ordinaire. Elle est suceptible de fermenter, elle dévie à droite le plan de polarisation, elle est peu colorée.

Si l'on se proposait d'en retirer le sucre on y verserait un excès d'acétate basique de plomb, on filtrerait, puis on précipiterait l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, on filtrerait de nouveau et on évaporerait jusqu'à cristallisation.

Pour constater sa présence, il suffit de faire bouillir l'urine dans un matras d'essai ou dans un tube bouché avec *quelques gouttes* d'une solution de potasse ou de soude : s'il y a de la glucose il se forme une coloration qui varie, depuis une nuance rouge brun jusqu'à la teinte noire, suivant la quantité de sucre.

M. Bœttger indique d'ajouter à l'urine de la potasse et un peu de sous-nitrate de bismuth : il se forme un précipité noir.

Enfin, la présence du sucre communique à l'urine la propriété de réduire, par une légère chaleur, les solutions des sels de cuivre au maximum : il se forme un précipité jaune (Cu^2OHO), ou rouge (Cu^2O) si l'on fait bouillir longtemps.

Cette réaction, indiquée par Trommer, a été appliquée comme moyen quantitatif par M. Barreswil. Nous allons la faire connaître, mais nous emploierons une liqueur dont la composition a été donnée par M. Fehling.

392. **Dosage du sucre par la réduction des sels de cuivre.** — *Préparation de la liqueur.* On fait dissoudre 130 gr. de soude caustique dans 500 gr. d'eau distillée, et on y ajoute une solution de 160 gr. de tartrate de potasse neutre dans 500 gr. d'eau distillée; ces deux solutions doivent être faites

à l'aide d'une douce chaleur et mélangées chaudes. On verse peu à peu, et en agitant, une solution de 40 gr. de sulfate de cuivre cristallisé dans 160 gr. d'eau distillée. A chaque addition il se forme un précipité bleu qui disparaît promptement, et la liqueur garde une belle couleur bleue. On complète le volume avec de l'eau distillée de façon à obtenir 1,155 centimètres cubes de liquide. $10^{c.c.}$ de cette liqueur sont réduits par cinq centigrammes de glucose; ce qui est manifesté par la décoloration de la liqueur. Cette liqueur s'altère en vieillissant; aussi est-il bon de la titrer de temps en temps; on prend alors une solution de glucose parfaitement pure et on cherche si dix centimètres cubes de la liqueur sont réduits exactement par une portion de la solution de glucose en contenant exactement cinq centigrammes.

393. Dosage du sucre. — On opère souvent de la manière suivante. On commence par décolorer l'urine au moyen de quelques gouttes de sous-acétate de plomb très-concentré, on filtre, puis on l'introduit dans une burette divisée en dixièmes de centimètre cube.

On verse alors $10^{c.c.}$ de liqueur de Fehling dans un ballon en verre ou même dans une capsule de porcelaine; on y ajoute $40^{c.c.}$ d'eau distillée et on porte à l'ébullition.

On verse l'urine goutte à goutte dans la liqueur bouillante, que l'on remue sans cesse au moyen d'un agiteur en verre si l'on opère dans une capsule, ou que l'on agite à la main si l'on fait usage d'un ballon. On observe avec attention la coloration de la liqueur, et quand elle paraît avoir à peu près passé du bleu au jaune rougeâtre, on laisse reposer le vase à l'abri du feu. La liqueur s'éclaircit; si elle paraît encore verdâtre, on porte de nouveau à l'ébullition, et on ajoute de l'urine avec une grande lenteur jusqu'à ce que la décoloration ait lieu.

Il est bon de vérifier cet essai par un ou deux autres. Supposons que $8^{c.c.}$ d'urine aient été nécessaires, il résulte de la composition de la liqueur que ces $8^{c.c.}$ renferment $0^{gr.},05$ de glucose ou que 1 litre d'urine en contient $6^{gr.},25$.

$$\frac{8}{1000} = \frac{0,050}{x = 6,50}$$

Lorsque l'urine diabétique est très-chargée de sucre, il faut l'étendre de 5, 10, 20 fois même son volume d'eau. Il est clair que dans ce cas on tient compte de cette quantité d'eau pour effectuer les calculs.

La méthode ainsi appliquée est loin d'être exacte. Tout ce que l'on peut conclure, c'est que s'il n'y a pas réduction de l'oxyde de cuivre, l'urine ne renferme pas de sucre. Mais il faudrait se garder de croire que l'urine contient du sucre par ce fait seul qu'elle réduit le tartrate cupro-potassique, parce que l'acide urique et d'autres principes de l'urine réduisent cet oxyde. On aura des résultats plus exacts de la façon suivante. On mesure un volume connu d'urine, et on y verse une solution concentrée de sous-acétate de plomb tant qu'il se forme un précipité. On filtre, on lave le filtre, puis on note le volume du liquide obtenu : il est clair que ce volume représente le volume d'urine sur lequel on a opéré. C'est ce liquide que l'on place dans la burette, et qu'on traite par la liqueur cupro-potassique comme il vient d'être dit.

394. **Méthode de dosage de la glucose des urines par le saccharimètre.** — Il est rare que le médecin ou le pharmacien possède un saccharimètre, c'est pourquoi nous n'insisterons pas sur cette méthode, qui est la plus rapide et la meilleure. On en trouvera la théorie dans les traités de physique ; quant à la manière d'opérer, elle est donnée avec détail dans une brochure qui accompagne l'appareil.

On prend un certain volume d'urine, on y ajoute le dixième de son volume de sous-acétate de plomb des pharmacies, on filtre et on en remplit le tube du saccharimètre. On note la déviation. Supposons que l'on ait trouvé 26°, on le multiplie par 2,25,

Soit.....	58,50
On y ajoute.....	5,85
Il y a donc.....	64,35

On a ajouté 5,85, c'est-à-dire le dixième, parce qu'on avait additionné l'urine de $\frac{1}{10}$ d'un liquide inactif. On multiplie par 2,25, parce que M. Clerget a constaté que 1 degré de l'échelle correspond à $2^{gr},25$ de glucose.

Souvent, on se contente de décolorer l'urine avec du noir. Le résultat est moins exact, parce que le noir absorbe un peu de sucre ; si on le fait, c'est pour aller plus vite. Nous ne le conseillons pas, à moins que les essais ne portent sur l'urine d'un même malade qu'on examine chaque matin afin de constater si le diabète augmente ou diminue. Il est clair que dans ce cas les résultats restent sensiblement comparables. Il est évident qu'alors on n'ajoute pas un dixième au résultat trouvé.

ALBUMINE.

395. L'albumine est coagulée par la chaleur et par l'acide nitrique. Il est nécessaire d'avoir recours à ces deux réactions pour déceler la présence de l'albumine dans l'urine. En effet, par la chaleur seule on a souvent un trouble qui est dû à la précipitation de phosphates terreux ou de carbonates. On reconnaîtra d'ailleurs ces sels à ce qu'une goutte d'acide nitrique dissoudra le précipité formé. D'autre part, l'acide nitrique peut fournir un dépôt blanc dans l'urine d'un malade soumis à l'action du copahu, du cubèbe, ou d'autres substances résineuses.

Lorsqu'on a reconnu qu'en chauffant 4 à 5 centimètres cubes d'urine elle se coagule, qu'en versant 8 à 10 gouttes d'acide azotique dans le même volume d'urine elle se coagule encore, on peut affirmer que cette urine contient de l'albumine.

Pour doser l'albumine on commence par s'assurer si l'urine n'est pas alcaline; dans le cas où elle le serait, on l'acidule légèrement avec de l'acide acétique. On prend 100$^{c.c.}$ d'urine, qu'on chauffe de façon à opérer la coagulation, c'est-à-dire jusqu'au moment où l'on voit que l'urine commence à bouillir. Si elle contient beaucoup d'albumine, il faut avoir la précaution d'agiter avec une baguette en verre pour empêcher l'albumine d'adhérer au fond du vase. La liqueur est ensuite jetée sur un double filtre. Ce sont deux petits filtres placés l'un dans l'autre après avoir rogné le plus lourd jusqu'à ce qu'ils aient le même poids. L'albumine reste sur le filtre intérieur; on la lave à l'eau puis à l'alcool, et, quand c'est bien égoutté, on retire les deux filtres; on les dessèche séparément dans du papier buvard et on achève la dessiccation dans une étuve chauffée à 100°. Les poids qu'il faut ajouter à côté du filtre vide indiquent la quantité d'albumine.

On pourra faire une autre détermination en précipitant l'albumine par de l'acide nitrique.

BILE.

396. La bile se rencontre dans quelques urines, elle leur donne une teinte verdâtre qu'il est facile d'apercevoir, de sorte que c'est un premier caractère bon à noter. On essayera ensuite les moyens suivants.

1° On verse dans une assiette de porcelaine quelques gouttes d'urine, et on laisse tomber au milieu une goutte d'acide ni-

trique. Au fur et à mesure que l'acide se mêle à l'urine, on voit sur le pourtour apparaître des colorations vertes, bleues, jaunes, rouges ou violettes.

2° On ajoute à l'urine les deux tiers de son volume d'acide sulfurique pur en ayant soin que la température ne dépasse pas 50° (pour y arriver il suffit d'ajouter peu à peu l'acide sulfurique et de refroidir dans l'eau). On opère dans un tube bouché par un bout. Quand l'acide sulfurique est ajouté on verse quelques gouttes d'une dissolution de 1 partie de sucre de canne et 4 parties d'eau, et on agite. Si l'urine contient de la bile, il se forme une coloration violette (*Pettenkofer*). Dans le cas où l'urine contient de l'albumine, il convient d'abord de l'en débarrasser par la chaleur.

3° On ajoute à l'urine un liquide albumineux (blanc d'œuf et eau), et on verse ensuite quelques gouttes d'acide nitrique. Il se forme un précipité qui entraîne la matière biliaire, et les flocons du coagulum sont teintés en bleu verdâtre, tandis que s'il n'y avait pas de bile ils seraient blancs (*Heller*).

4° Le précipité qui se forme quand on ajoute à l'urine du sous-acétate de plomb est coloré en jaune verdâtre.

5° Quelques gouttes de teinture d'iode produisent une coloration verte dans une urine bilieuse.

URÉE.

397. Pour reconnaître si une urine est très-chargée d'urée on en verse quelques gouttes dans un verre de montre avec le même volume environ d'acide azotique, et on place le verre sur de l'eau froide; on aperçoit au bout de quelques minutes des cristaux très-fins de nitrate d'urée.

Pour la doser nous conseillerons la méthode de M. Leconte, qui repose sur l'oxydation de l'urée par les hypochlorites :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 3(Na\,O\,Cl\,O) = 3\,Na\,Cl + 2\,CO^2 + 4\,HO + 2\,Az$$

Il se dégage donc de l'acide carbonique et de l'azote; on absorbe le premier par une solution de soude, et on recueille le second : de son volume on déduit le poids de l'urée. Voici comment on peut opérer.

On verse dans un ballon de 250$^{c.c.}$ 10$^{c.c.}$ d'urine et quelques gouttes de potasse ou de soude pour ralentir l'action, puis on remplit totalement ce vase d'une solution étendue d'hypochlorite de soude, de telle façon qu'en posant le bouchon muni

d'un tube de dégagement étroit le liquide monte dans ce tube.

La réaction commence à froid; les premières bulles chassent le liquide du tube. On place alors sur l'ouverture du tube à dégagement, qui plonge dans une cuvette d'eau, une éprouvette graduée; à la fin, on active la réaction en chauffant peu à peu dans un bain-marie, et on s'arrête lorsqu'on ne voit plus de gaz se condenser dans l'éprouvette et que la vapeur d'eau se condense avec un bruit sec. L'opération dure environ 20 minutes.

Le résultat serait plus exact si l'on avait traité préalablement l'urine par l'acétate de plomb et par le carbonate de soude pour enlever les principes azotés autres que l'urée, lesquels en se décomposant causent une certaine erreur, mais dans la pratique on ne prend pas cette précaution.

Il faut alors noter la température et la pression et, après avoir mesuré le gaz, lui faire subir les corrections. Dans la pratique on néglige encore ces corrections. En théorie $0^{gr.}1$ d'urée donne $37^{c.c.}$ d'azote, mais M. Leconte n'a jamais obtenu que $34^{c.c.}$. Supposons que l'on ait trouvé $50^{c.c.}$ d'azote, on aura :

$$\frac{34}{50} = \frac{0^{gr.},1}{x} \text{ d'où } x = 0^{gr.},147$$

Dans cet exemple, l'urine contiendrait $14^{gr.}7$ d'urée par litre.

ACIDE URIQUE.

398. Si l'urine se colore notablement en rouge par l'action de quelques gouttes d'acide nitrique, et, surtout s'il se produit un dépôt brun, l'urine contient une proportion exagérée d'acide urique.

Cet acide existe quelquefois en proportion assez considérable pour former un dépôt dense à la partie inférieure de l'urine abandonnée au repos. Ce dépôt est rougeâtre, formé de cristaux qu'on reconnaît sous la loupe à leur forme rhomboédrique; ils se réunissent fréquemment en étoiles.

Pour le recueillir, on évapore l'urine jusqu'à la moitié de son volume et on la laisse reposer dans un verre où l'on a versé quelques gouttes d'acide chlorhydrique : au bout de quelques heures il se forme sur le liquide une croûte rouge-brun composée de cristaux qui tombent au fond du vase par l'agitation

URATES.

399. Les urates de soude et d'ammoniaque entrent dans la constitution normale de l'urine; ils se déposent quelquefois, après l'émission, par le refroidissement de l'urine, et on observe alors dans le fond une sorte de boue qui disparaîtrait si l'on chauffait légèrement.

On pourrait reconnaître aussi ces urates aux caractères indiqués (402).

SELS.

400. Pour doser les sels de l'urine on en évapore 5 à 10 grammes dans une capsule. On grille le résidu dans une moufle ou sur une lampe à double courant à une température peu élevée, et on pèse le résidu. Si l'on avait à doser les chlorures, les sulfates ou la chaux on employerait les méthodes données (77) (71).

Pour doser les phosphates on ne peut pas les précipiter directement dans la dissolution à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, par suite de la présence de la chaux et de l'oxyde de fer, qui seraient précipités en même temps. Le mieux est de se servir du procédé suivant, donné par M. Boussingault, que nous conseillons d'employer pour l'analyse des guanos, des noirs d'os, et des autres engrais.

On dissout la matière dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, on ajoute à la liqueur de l'acide sulfurique, puis deux fois son volume d'alcool : toute la chaux est précipitée à l'état de sulfate. On filtre : l'acide phosphorique est en dissolution. On évapore au bain-marie pour chasser l'alcool, et on ajoute de l'acide citrique au liquide. Cela fait, on verse de l'ammoniaque dans la solution, et s'il se fait un précipité, on rajoute de l'acide citrique pour le redissoudre. Lorsque la liqueur citrique ne précipite plus par l'ammoniaque, on ajoute du sulfate de magnésie, et on dose l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

DÉPOTS URINAIRES.

401. Supposons que l'urine ait produit un dépôt. Pour reconnaître sa nature, on prend un tube de verre effilé par un bout, et l'on plonge cette pointe dans le dépôt formé, après avoir ap-

puyé le doigt sur l'autre extrémité; on retire alors le doigt, on l'appuie de nouveau et on puise par ce moyen une certaine quantité de dépôt. On l'essaye par divers réactifs, puis au microscope si ces premiers essais n'ont pas éclairé suffisamment.

L'urine contenant un excès d'acide urique est acide et limpide; le dépôt est cristallin, légèrement coloré; il est soluble dans la potasse ou la soude, insoluble dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique.

L'acide nitrique fonce la couleur d'une urine riche en acide urique. Il peut s'y former un dépôt brun; ce dépôt est soluble dans les alcalis.

L'urine renfermant des urates se trouble peu de temps après l'émission; ce dépôt est blanc ou coloré, boueux. La chaleur le dissout, ainsi que la potasse ou la soude. Quelquefois ce dépôt est coloré par une matière nommée la purpurine; quoi qu'il en soit, une légère élévation de température dissout le dépôt des urates, qui se reforme par le refroidissement.

L'urine renfermant des phosphates terreux peut se troubler, mais le dépôt ne peut être confondu avec les précédents, parce qu'il ne disparaît pas par la chaleur, et qu'il se dissout dans l'acide acétique, tandis qu'il reste insoluble dans la potasse ou la soude.

Les dépôts urinaires formés par l'oxalate de chaux sont blancs; ils ne se dissolvent pas dans l'ammoniaque, ni dans l'acide acétique. La chaleur ne les dissout pas davantage, mais les acides minéraux les dissolvent. Si le dépôt était formé par du carbonate de chaux, il se dissoudrait dans l'acide acétique avec dégagement d'acide carbonique. Les dépôts de phosphate ammoniaco-magnésien sont blancs, solubles dans l'acide acétique, insolubles dans l'ammoniaque.

L'urine contenant de la cystine possède une odeur âcre ou même repoussante. Elle fournit aussi un dépôt, mais il ne se dissout pas quand on chauffe, et il est soluble dans l'ammoniaque.

Certaines urines sont troubles parce qu'elles contiennent du mucus, ou qu'elles commencent à se décomposer. La présence du sang les colore en rouge; celle de la bile en jaune verdâtre. Il est des urines qui sont blanchâtres ou opalines : l'agitation avec de l'éther les éclaircit. On rencontre quelquefois des urines bleues ou noirâtres.

Si l'on place sous un microscope, grossissant de 250 diamètres, une goutte ou deux du dépôt formé dans l'urine, é

qu'on essaye les réactions précédentes, elles apparaîtront beaucoup plus nettement. Ajoutons encore ceci :

L'acide urique se montre en plaques cristallines qui ont la forme de losanges. Les urates sont tantôt amorphes, tantôt cristallins.

Le phosphate de chaux est amorphe.

Le phosphate ammoniaco-magnésien présente des cristaux prismatiques (*fig.* 103).

L'oxalate de chaux offre de beaux octaèdres (*fig.* 104).

Fig. 103.

Fig. 104.

La cystine montre de belles tables hexagonales.

On reconnaît le pus à des globules sphériques dans lesquels on aperçoit deux ou trois *nucléus* lorsqu'on ajoute un peu d'acide acétique. La matière se prend en gelée au contact de la potasse.

Le mucus se distingue à sa consistance glaireuse, à sa coagulation par l'acide acétique ; des cellules diverses sont en suspension dans ce liquide. On rencontre à peu près toujours dans ces dépôts des cellules d'épithélium ; elles sont ovales ou irrégulières.

On trouve encore dans les dépôts urinaires :

Des globules sanguins. Si l'urine est restée acide, ils se présentent en disques caractéristiques ; si l'urine devient alcaline, ils se détruisent.

Des animalcules du sperme : on les reconnaît sans difficulté à leur tête ovoïde que suit, après une légère dépression et un renflement, une longue queue conique.

Des tubes urinifères ressemblant à des poils : leur surface est chagrinée, des ponctuations très-longues les sillonnent.

CALCULS URINAIRES.

402. Aspect physique. 1° *Acide urique.* — Forme arrondie, couleur brune ou rougeâtre, cassure terreuse ou partiellement cristalline. Lorsqu'on les scie on obtient une poudre analogue à la sciure de bois.

2° *Urate d'ammoniaque.* Ces calculs sont petits, de couleur argileuse ou cendrée, de cassure terreuse. Ils sont formés de couches concentriques.

3° *Cystine.* Calculs volumineux, jaune pâle, arrondis, lisses, luisants, cristallisés.

4° *Oxalate de chaux.* Ces calculs sont appelés calculs *muraux*, parce qu'ils ressemblent aux fruits du mûrier par leur surface recouverte de tubercules arrondis. Ils sont gris, quelquefois brun foncé, à cause de la matière organique qui les recouvre. Leur cassure est grenue, quelquefois cristalline (*fig.* 104).

5° *Phosphate amoniaco-magnésien.* Ces calculs sont blancs, cristallins, demi-transparents, recouverts de petits cristaux brillants; ils se pulvérisent très-facilement. Ces cristaux sont des prismes (*fig.* 103).

6° *Phosphate de chaux.* Ils sont blancs, amorphes, formés de lamelles superposées.

Le tableau suivant indique la méthode à suivre pour reconnaître les différents calculs. Nous dirons cependant que ces calculs ne sont pas toujours formés d'une seule substance; on les trouve assez fréquemment composés de plusieurs matières différentes.

403. Essai chimique. — Pour opérer, on prend un petit fragment du calcul que l'on réduit en poudre, et on en soumet successivement plusieurs portions aux réactions suivantes.

On en chauffe une petite quantité lentement et faiblement sur une lame de platine.

- Ou bien il se volatilise entièrement.
  - Il ne dégage pas d'ammoniaque quand on le chauffe avec de la soude dans un tube bouché.
    - Il se dissout dans l'acide azotique. La liqueur évaporée présente une nuance rougeâtre qui prend une teinte violette magnifique en présence de la vapeur d'ammoniaque. → Acide urique.
  - Il dégage de l'ammoniaque quand on le chauffe dans un tube bouché avec de la soude.
    - Le produit calciné présente la même réaction avec l'acide azotique et l'ammoniaque. → Urate d'ammoniaque.
- Il brûle en dégageant une vive odeur alliacée. . . . . → Cystine (1).
- Ou bien il laisse un résidu ; on le mouille avec quelques gouttes d'eau.
  - La liqueur est alcaline. . . . . → Oxalate de chaux.
  - La liqueur n'est pas alcaline ; on ajoute un excès d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique.
    - Il ne se dissout pas. . . . . → Silice.
    - Il se dissout. On ajoute un excès de potasse ou de soude.
      - Il se dégage de l'ammoniaque (2). → Phosphate ammoniaco-magnésien.
      - Il ne se dégage pas d'ammoniaque. → Phosphate de chaux.

(1) Les calculs de xanthine sont rares, ils sont entièrement volatils, et insolubles dans les carbonates alcalins, tandis que les précédents sont solubles. Si on les dissout dans l'acide azotique et qu'on évapore à sec, on obtient une coloration jaune.

(2) Voir (568) pour le dosage de ce phosphate.

SÉCRÉTIONS CUTANÉES.

404. On comprend sous ce titre les produits des follicules sébacés, des glandes de Meibomius, le cérumen des oreilles, la chassie des yeux.

Ces matières contiennent une substance albuminoïde mal connue, des corps gras neutres (stéarine, oléine), des cellules de l'épiderme, de l'épithélium et d'autres cellules renfermant de petits grains foncés, du chlorure de sodium, du chlorhydrate d'ammoniaque, des phosphates alcalins et terreux.

SUEUR.

405. La sueur est un liquide sécrété à la peau par de petites glandes, dites *sudorifères*. Ces glandes sont des tubes contournés sur eux-mêmes et partant d'un cul de sac situé dans le tissu sous-dermique. Leur nombre est très-grand. La quantité de cette sécrétion n'est pas bien déterminée; cependant on sait qu'elle est assez forte, et on admet qu'elle est plus de la moitié de l'exhalation pulmonaire.

On obtient ce liquide en pressant des éponges contre la peau en transpiration et en lavant ensuite ces éponges avec de l'eau.

La sueur est un liquide acide, d'une odeur variable avec les individus, d'une saveur salée. Elle renferme 1 à 2,5 pour 100 de substances fixes à 100°. Le chlorure de sodium mélangé de chlorure de potassium forme près des 2/3 de ce résidu; on n'y trouve pas de phosphates alcalins. Elle doit son acidité aux acides inférieurs de la série grasse; le plus abondant est l'acide formique associé à de petites quantités d'acide acétique et d'acide butyrique. M. Favre y a signalé l'existence d'un acide particulier (acide *sudorique*).

La sueur contient des matières grasses, provenant des glandes sudorifères et sébacées, et une matière azotée, peut-être l'urée, qui se change en sels ammoniacaux. La sueur du visage renferme une proportion notable de ce corps dans l'urémie.

La sueur paraît laiteuse parce qu'elle est chargée de cellules épithéliales. Elle renferme de l'azote et de l'acide carbonique.

Quelques substances, comme l'acide benzoïque, l'iodure de potassium, passent dans la sueur.

ŒUFS.

406. L'œuf se compose d'une enveloppe de blanc ou *albumen*, et de jaune ou *vitellus*. Dans l'œuf de poule le rapport du poids du blanc à celui du jaune est de 24 à 15.

La coquille de l'œuf d'oiseau est formée environ de

90 à 95	pour 100	de carbonate de chaux,
2 à 4	»	phosphate,
1 à 3	»	matière animale sulfurée.

L'albumen de l'œuf est séparé de la coquille par une membrane azotée et sulfurée, et du jaune par la membrane vitelline. Il est formé d'albumine, et de diverses matières solubles, azotées et sulfurées, mal définies encore, et enfin de substances salines. On y a trouvé environ :

83 à 86	pour 100	d'eau,
12,5	»	d'albumine,
3,0	»	de diverses matières organiques, un peu de sucre et de matières grasses.
0,7	pour 100	de sels.

L'albumine est donc le principe dominant. Elle est enfermée dans des membranes cellulaires, et on y aperçoit des corpuscules. Elle paraît unie à la soude.

Les chlorures alcalins forment plus de la moitié des sels, le chlorure de potassium prédomine sur celui de sodium. On y rencontre peu de phosphates.

La consistance du blanc de l'œuf est très-variable avec les espèces; il est quelquefois fluide, d'autres fois gélatineux. La chaleur ne paraît pas en coaguler l'albumine à la même température, et la compacité du coagulum est très-différente. Ces effets sont dus soit à des différences dans les albumines, soit à des combinaisons diverses de l'albumine.

Le vitellus des oiseaux est visqueux, opaque, coloré en jaune. On y observe au microscope des globules graisseux peu colorés, et appelés *globules vitellins*; ces globules contiennent des granules extrêmement fins. Lorsqu'on traite ce liquide par de l'acide acétique étendu, les globules se détruisent et les granules apparaissent. Le contenu de ces globules est formé surtout par des corps gras, de l'oléine, de la margarine, et une graisse phosphorée contenant la lécithine de M. Gobley, de laquelle on a retiré divers corps, et notamment un acide appelé *phosphoglycérique* et de la névrine (415).

Ces corps flottent dans une solution albumineuse pauvre en alcali. Cette albumine est, suivant M. Lehmann, mêlée dans le vitellus à de la caséine; suivant MM. Dumas et Cahours, cette substance serait un principe albuminoïde distinct, la *vitelline*.

Le vitellus renferme des quantités d'eau très-diverses, 48 à 55 pour 100. Il contient environ 1,5 pour 100 de substances minérales; les chlorures et les sels solubles y sont rares, la soude y est moins abondante que la potasse; les phosphates et notamment le phosphate de chaux en forment près des quatre cinquièmes.

Les corps gras abondent dans le vitellus, car l'éther lui enlève près de 30 pour 100.

Lors du développement de l'embryon l'œuf présente les phénomènes généraux de combustion qui caractérisent la vie animale : de l'oxygène est absorbé, de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau dégagés, l'albumine disparaît graduellement ainsi que les sels.

Perte de poids de l'œuf le	9e	jour d'incubation....	5	pour 100,
»	15e	»	13	»
»	16e	»	16	»

SPERME.

407. Le sperme est gélatineux, opaque, plus lourd que l'eau, doué d'une odeur forte. La chaleur ne le coagule pas, l'alcool le précipite, les acides le dissolvent.

Il est formé d'une liqueur incolore dans laquelle nagent une foule d'animalcules spéciaux, nommés *spermatozoïdes*. Ces êtres chez l'homme ont une tête ronde ou ovale à laquelle est soudé un corps ayant l'aspect d'un fil qui va en s'amincissant.

Longueur du corps, 0mm.,042 environ,
Longueur de la tête, 0mm.,0045.
Largeur de la tête, 0mm.,0018.

La liqueur séminale se gélatinise après son émission ; cet effet est attribué à une matière semblable au mucus, appelée la *spermatine*.

La propriété fécondante appartient aux animalcules; ils se conservent longtemps dans l'urine et même à l'état desséché. Si on mouille un linge imprégné de sperme sec, et qu'on le place sur le porte-objet du microscope on aperçoit les spermatozoïdes vivants. Les taches de sperme chauffées légèrement pendant quelques minutes se colorent en jaune foncé.

La liqueur séminale contient en suspension, outre ces animalcules, des grains blancs, des corpuscules muqueux et des débris d'épithélium. Elle renferme en dissolution, outre la spermatine, du chlorure de sodium et des phosphates.

MUCUS. SÉROSITÉS.

408. Le mucus et les sérosités sont des liquides dont le principal effet est de favoriser le jeu des organes. Néanmoins, ils peuvent avoir une action chimique, car on a constaté que la salive des glandes sous maxillaires ne transforme l'amidon en sucre qu'avec le secours du mucus buccal.

Le mucus est sécrété par les membranes muqueuses directement ou par des follicules spéciaux.

C'est un liquide visqueux, filant, renfermant des cellules d'épithélium et de petits corpuscules incolores peu nombreux dans l'état normal et qui augmentent beaucoup lorsque les muqueuses sont enflammées.

On appelle *mucine* le principe mal connu qui lui communique la faculté de filer. Ce corps paraît soluble à demi dans l'eau, il est précipitable par l'alcool et par les acides étendus.

Il se distingue de l'albumine en ce qu'il n'est pas coagulé par la chaleur. Il doit être rangé parmi les substances albuminoïdes du second groupe; ainsi il donne de la tyrosine sous l'influence de l'acide sulfurique dilué.

Le mucus normal ne renferme pas d'albumine.

MUCUS DES NARINES.

Eau	933,7
Mucine	53,3
Lactate et extrait soluble dans l'alcool	3,0
Extrait soluble dans l'eau et phosphates	3,5
Chlorures alcalins	5,6
Soude	0,9
	1000,00

(M. Vasse.)

L'urine abandonnée au repos laisse déposer des mucosités qui sont sécrétées par la membrane interne de la vessie. Ce mucus est blanchâtre; il favorise la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque. Il est soluble dans les alcalis et partiellement dans les acides.

Les sérosités ont pour but de lubréfier les surfaces du corps frottant les unes contre les autres; elles sont sécrétées par de petites poches dans les membranes séreuses. La composition varie un peu avec les organes; on y trouve d'ordinaire de l'albumine, du mucus, de la soude.

La *synovie* est la sérosité qui lubréfie les os en contact. Elle est épaisse. D'après Berzélius elle renferme,

Eau	926
Albumine	64
Matières extractives et sels solubles	6
Phosphate de chaux	1,5

ANALYSE DU LIQUIDE DE L'HYDROCÉPHALE.

Mucus avec une trace d'albumine	0,112
Soude	0,124
Chlorure de sodium	0,664
Chlorure de potassium et sulfate de potasse	traces
Phosphate de chaux	»
Phosphate de magnésie	»
Phosphate de fer	0,020
Eau	99,080
	100,000

(M. Marcet.)

ANALYSE DU LIQUIDE D'HYDROPIQUE.

Albumine	2,38
Urée	0,42
Chlorure de sodium	0,81
Carbonate de soude	0,21
Phosphate de soude avec des traces de sulfate de soude	0,06
Substance muqueuse	0,89
Eau	95,23
	100,00

(M. Marchand.)

SÉROSITÉ DES VÉSICATOIRES.

Albumine coagulable	5,25
Albumine plus soluble dans l'eau	0,50
Sels	0,26
Eau	93.99
	100,00

(Braudes et Reimann.)

LAIT.

409. Le lait est une sécrétion qui a pour but de nourrir les jeunes mammifères pendant les premiers temps de leur vie extérieure. Il se produit chez la femelle après la parturition, pendant un temps variable et avec une abondance et une richesse diverses suivant la constitution et l'état de santé de l'individu. La quantité moyenne de lait fournie par une femme est de 1300 grammes par vingt-quatre heures.

Il est sécrété par des glandes appelées *mamelles*. Il renferme les quatre classes d'éléments dont la réunion forme un aliment complet : fait nécessaire, car le jeune être n'a pas d'autre nourriture.

C'est un liquide blanc, opaque, inodore à froid, légèrement sucré. Sa densité varie peu :

Lait de femme.....	1,0203
» vache.....	1,0324
» chèvre.....	1,0341
» ânesse.....	1,0355
» brebis.....	1,0409

Le lait de femme est alcalin ; le lait des herbivores possède habituellement la même réaction, celui des carnivores est acide.

Le lait est formé par un liquide à peu près incolore et transparent, dans lequel nagent des globules graisseux, opaques, en nombre immense. Ces globules ne sont visibles qu'au microscope ; leur grosseur oscille entre $0^{mm},0027$ et $0^{mm},0041$. Ils sont opaques et c'est à eux qu'est due l'opacité du lait. Les corps gras dont ils sont formés sont enfermés dans une membrane albuminoïde ; si l'on ajoute à du lait un peu de potasse puis de l'éther, l'alcali dissout la membrane, l'éther absorbe le corps gras, et le lait se change en une liqueur limpide. Placez du lait sous le microscope, mouillez-le avec une goutte d'acide acétique vous verrez la membrane s'attaquer et le corps gras suinter aussitôt.

On rencontre encore dans le lait des personnes malades de petites agglomérations, à forme irrégulière, formées par des corps gras soudés au moyen d'une substance protéique. Ces corpuscules se trouvent toujours dans le lait de la femme pendant les trois ou quatre jours qui suivent la naissance de l'enfant ; ce lait prend le nom de *colostrum*.

Le lait abandonné à lui-même se sépare en deux couches : celle du haut est formée par la réunion des globules, elle constitue la *crème*. Celle du bas forme un liquide blanc, légèrement bleu, qu'on appelle le *lait écrémé*.

Lorsqu'on soumet le lait à un battage énergique et prolongé les globules se soudent, se séparent du liquide et l'on obtient le beurre. Les corps gras du lait sont formés de plusieurs principes. On y a trouvé :

de la butyrine, de la caproïne, de la caprine, environ...	2,
de l'oléine.....	30,
de la margarine.....	68.

Suivant divers expérimentateurs, la margarine serait très-impure; elle contiendrait de la stéarine, de la palmitine, de la myristine et même d'autres principes.

La couche inférieure renferme diverses substances, dont les principales sont :

La caséine, matière albuminoïde étudiée précédemment (348) : le lait en renferme davantage après une nourriture azotée qu'après une nourriture végétale;

Le sucre de lait (331);

Divers sels, et notamment des phosphates et surtout du phosphate de chaux (400). Les sulfates ne s'y trouvent pas.

Le lait abandonné à l'air perd rapidement sa réaction alcaline, et devient acide. Il se coagule alors. Cet effet est dû à de l'acide lactique qui se produit spontanément dans le lait. Il est formé par une fermentation désignée sous le nom de fermentation *lactique* (320). Le sucre de lait est la matière qui se transforme en acide lactique avec le concours de la substance protéique.

Le coagulum est formé par la caséine et la matière grasse; le liquide qui se sépare est connu sous le nom de *petit-lait*.

C'est un alcali, la soude, qui maintient la caséine en dissolution dans le lait frais, car on conserve du lait pendant un temps très-long en y ajoutant quelques millièmes d'un bicarbonate alcalin. Au contraire, le lait se caille si on l'additionne d'acide acétique ou d'un autre acide.

Outre les acides, un grand nombre de substances possèdent la faculté de coaguler la caséine, c'est-à-dire de cailler le lait. Tels sont l'alcool, le tannin, divers sels, plusieurs végétaux non acides, les fleurs d'artichaut, de chardon, la grassette (*pinguicula vulgaris*) qui le rend filant, et surtout la présure, substance que l'on retire de la caillette des jeunes veaux. Une partie de

présure coagule trente mille parties de lait, et les vases en bois qui ont contenu de la présure, dont on se sert dans les laiteries, servent très-longtemps à cette opération sans qu'on soit obligé d'en rajouter. D'après certains expérimentateurs, la présure agit en changeant une certaine quantité de sucre de lait en acide acétique; suivant d'autres cette transformation serait produite par une substance albuminoïde, nommée la *chymosine*. Le caillé du lait sert à faire les fromages.

La nature de l'alimentation influe sur la nature et sur la quantité de cette sécrétion. Le beurre augmente si les aliments sont très-chargés de principes gras et lorsque l'alimentation est végétale. Une nourriture animale ou mixte diminue la proportion de beurre, et augmente la proportion de caséine et de sucre.

Le jeûne diminue la sécrétion. Le lait est pauvre en sucre et en sels, il s'enrichit en graisse et en caséine.

L'iodure de potassium ingéré passe dans le lait.

Pendant certaines affections des glandes mammaires on rencontre dans le lait des corpuscules de mucus, divers infusoires, de la fibrine, des débris d'épithélium. L'albumine existe dans le lait lorsque les glandes mammaires sont le siége d'une inflammation. L'urée y passe dans la maladie de Bright.

COMPOSITION DU LAIT, D'APRÈS M. BOUSSINGAULT.

	Femme	Vache.	Ânesse.	Chèvre.	Jument.	Chienne.
Eau.....	88,4	87,4	90,5	82,0	89,63	66,30
Beurre.....	2,5	4,0	1,4	4,5	traces	13,75
Sucre de lait et sels solubles.....	4,8	5,0	6,4	4,5	8,75	2,95
Caséum, albumine et sels insolubles..	3,8	3,6	1,7	9,0	1,60	16,80
	99,5	100,0	100,0	100,0	99,98	100,00

COMPOSITION DU LAIT D'UNE FEMME A DIVERSES ÉPOQUES, D'APRÈS SIMON.

Jours après l'accouchement.	Pesanteur spécifique.	Eau.	Résidu sec.	Caséine.	Sucre.	Beurre.	Sels fixes.
2	1,0320	82,80	17,20	4,00	7,00	5,00	0,316
10	1,0316	87,32	12,68	2,12	6,24	3,06	1,180
17	1,0300	88,38	11,62	1,96	5,76	3,14	0,166
18	1,0300	89,90	10,10	2,57	5,23	1,80	0,200
24	1,0300	88,36	11,64	2,20	5,20	2,64	0,178
67	1,0340	89,32	10,68	4,30	4,50	1,40	0,274
74	1,0320	88,60	11,40	4,52	3,92	2,74	0,287
82	1,0345	91,40	8,60	3,55	3,95	0,80	0,240
89	1,0330	88,06	11,94	3,70	4,54	3,40	0,250
96	1,0334	96,04	10,96	3,85	4,75	1,90	0,270
102	1,0320	90,20	9,80	3,00	4,90	0,80	0,208
109	1,0330	89,00	11,10	4,15	4,30	2,20	0,276
117	1,0344	89,10	10,90	4,20	4,40	2,00	0,268
132	1,0340	86,14	13,86	3,10	5,20	5,40	0,235
136	1,0320	87,36	12,64	4,00	4,60	3,70	0,270

D'après Berzélius, le lait de vache écrémé contient :

Caséine avec un peu de beurre	2,600
Sucre de lait	3,500
Extrait alcoolique, acide lactique, lactates	0,600
Chlorure de potassium	0,170
Phosphate alcalin	0,025
Phosphate de chaux, chaux combinée avec la caséine, magnésie et traces d'oxyde de fer	0,230
Eau	92,875
	100,000

La crème analysée par le même chimiste lui a donné :

Beurre obtenu par le battage	4,5
Caséine obtenue par la coagulation du lait de beurre.	3,5
Sérum	92,0
	100,0

ESSAIS DU LAIT.

410. Le lait étant une nourriture très-répandue pour les personnes de tous les âges, et l'aliment à peu près exclusif des enfants, on a le plus grand intérêt à empêcher ses falsifications.

Elles ont été très-nombreuses, mais comme on a appris à les déceler facilement, on se contente aujourd'hui, — et l'usage en est fréquent, — de l'étendre d'eau.

Si le lait est falsifié avec de la fécule, de la farine, de l'amidon, du son en décoction, on reconnait ces matières par la solution d'iode (340).

Si le lait est additionné de glucose, on le décèle en ajoutant au lait, ou mieux au sérum, un peu de levûre de bière ; dans ce cas il fermente aussitôt, et on obtient un dégagement d'acide carbonique.

On a vu ajouter des fleurs de souci, du safran, du caramel, des jaunes d'œuf pour tromper sur la quantité de crème. On l'a additionné de blancs d'œuf pour lui permettre de mousser comme le fait du lait pur. On a employé de la gomme, du sucre, des émulsions, des cervelles battues dans de l'eau.

Pour reconnaître si du lait est pur ou mélangé d'eau : 1° on en prendra la densité, 2° on dosera la crème, 3° on déterminera la proportion de beurre, 4° on dosera le sucre.

1° **Densité.** — On peut employer le galactomètre de MM. Chevalier et Henry ou le lactodensimètre de Quevenne : ce sont des aréomètres portant chacun deux échelles : l'une pour le lait à l'état naturel, l'autre pour le lait écrémé. Le galactomètre indique 100° dans les bons laits, 110° dans ceux qui sont très-riches; si l'appareil n'indique pas 95° le lait peut être considéré comme étendu d'eau. Le lactodensimètre marque 1,000 dans l'eau pure à 4°, 1,029 à 1,035 dans les bons laits; les deux derniers chiffres de ces nombres sont seuls indiqués sur la tige. A la rigueur, il faut se servir des tables de Quevenne lorsqu'on n'opère pas à 15°, mais le plus souvent on s'en passe, et l'on admet que le lait augmente ou diminue de 1° pour une variation de 3° dans la température.

2° **Crémomètre de Quevenne.** — Cet appareil consiste en une éprouvette à pied divisée en 100 parties. On la remplit jusqu'en haut, au trait 0, et on l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures. La crême se réunit à la surface et doit descendre au jusqu'au trait 10.

3° **Lactobutyromètre de M. Marchand.** — Cet appareil est un tube bouché par une extrémité, divisé par des traits en trois parties égales de 10 centimètres cubes chacune. Les quatre centimètres les plus élevés de la capacité supérieure sont divisés en dixièmes de centimètre cube, et les divisions s'élèvent un peu au-dessus du trait supérieur.

Pour opérer, on remplit la capacité inférieure avec le lait, on y ajoute une ou deux gouttes de soude caustique à 36°, puis on agite. On remplit la seconde partie avec de l'éther et on agite. Enfin, on verse de l'alcool à 80° ou 85° dans la troisième capacité et l'on agite encore.

On maintient pendant quelques instants le tube dans un bain d'eau chauffé à 40° et on le laisse au repos. Le beurre monte à la surface; quand la couche grasse a cessé d'augmenter, on note le nombre de divisions. Chacune correspond à $2^{gr},33$ de beurre par litre; on ajoute $12^{gr},60$ au résultat, parce que l'expérience a montré que c'est la quantité de beurre par litre de lait correspondant au corps gras qui s'est dissous dans l'alcool éthéré. Un bon lait contient au moins 30^{gr} de beurre par litre.

4° **Dosage du sucre,** 1° *par la liqueur de Fehling.* — On prend 50 à 100 gr. de lait, on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, et on chauffe vers 50°, puis on filtre. On place dans un petit ballon 20^{cc} de la liqueur de Fehling; on y ajoute 25^{cc} d'eau distillée et 2 à 3 grammes de potasse caustique. Lorsque ce liquide bout, on y verse goutte à goutte le petit-lait placé dans une burette divisée en dixièmes de centimètre cube jusqu'à ce que la décoloration ait lieu (392). Supposons qu'il ait fallu $2^{cc},2$; comme M. Poggiale s'est assuré que 20^{cc} de liqueur de Fehling correspondent à $0^{gr},136$ de sucre de lait, la quantité de sucre contenue dans le lait essayé est de $61^{gr},8$, car on a :

$$\frac{2,2}{0,136} = \frac{1000}{x}; \text{ d'où } x = 61,8.$$

Ceci est exact si la liqueur de Fehling est bien conservée; comme elle s'altère légèrement, il est mieux de la titrer de temps à autre. Pour faire cette opération, on met dans une éprouvette ou dans un ballon jaugé, de 100^{cc}, 5^{gr} de sucre de lait pur, on remplit le vase et on agite jusqu'à dissolution.

On fait alors un essai avec 20^{cc} de liqueur de Fehling, et on détermine combien il faut de la liqueur sucrée pour les décolorer (392). Supposons qu'il ait été consommé $2^{c.c.},6$ de liqueur, la résolution de la proportion suivante donnera la quantité de sucre de lait qui correspond à $20^{c.c.}$ de la liqueur cupropotassique :

$$\frac{100^{c.c.}}{5^{gr.}} = \frac{2^{c.c.},6}{x}; \; x = 0^{gr.},130.$$

Il est clair qu'on en déduit le poids de sucre de lait qui

correspond à 1^{cc} de cette liqueur, c'est-à-dire qu'elle est titrée par cet essai.

D'après M. Poggiale, 1 kilogr. de lait fournit 923 gr. de petit-lait, et 1 kilogr. de petit-lait contient environ 57 gr. de sucre; ce qui donne 52 à 53 gr. de sucre par kilogramme de lait. Le lait vendu à Paris ne renferme que 35 à 45 grammes de sucre par kilogramme de petit-lait. Quelquefois les marchands se contentent d'enlever de la crême au lait sans ajouter de l'eau; mais le plus ordinairement ils enlèvent de la crême et ils ajoutent encore de l'eau.

2° *Par le saccharimètre.* On coagule le lait vers 30° par quelques gouttes d'acide sulfurique, on filtre, on ajoute à la liqueur quelques gouttes de sous-acétate de plomb, et l'on filtre de nouveau.

Ce liquide est essayé au saccharimètre. M. Poggiale, ayant constaté que 201,90 est la quantité de sucre de lait qui, dissoute dans l'eau distillée et portée au volume de 1 litre produit une déviation de 100°, on aura la quantité de sucre par litre au moyen de la proportion suivante; soit 29 la déviation observée on aura :

$$\frac{100}{201{,}90} = \frac{29}{x}; \text{ d'où } x = 58^{gr},50.$$

Le plus souvent le lait ne marque que 20 à 23 divisions; il devrait atteindre environ 28.

CHAIR MUSCULAIRE.

411. On n'a que des données incertaines sur les transformations qu'éprouvent les principes plastiques (albumine, fibrine, caséine), pour se changer en matière assimilable, en tissu, et sur la manière dont chaque organe trie dans les substances nutritives les éléments qui lui conviennent.

Il est certain que l'albumine joue le rôle principal; on la voit donner naissance à la fibrine et aux autres substances azotées dans diverses circonstances, et notamment dans l'incubation de l'œuf : aussi certains physiologistes ont-ils cru pouvoir admettre que dans la digestion tous les matériaux azotés se changeaient en albumine, et que dans la nutrition l'albumine se changeait en fibrine, matière qui, par la facilité de coagulation dont elle jouit, serait l'agent principal de création et de renouvellement des tissus, c'est-à-dire de la partie solide de notre corps.

Ces idées sont vraisemblablement exagérées ou tout au moins ne sont pas démontrées; mais il est probable que ces transformations se font ainsi dans un grand nombre de circonstances.

Tissu musculaire. — L'étude des muscles paraît donner gain de cause à cette dernière manière de voir, car ce tissu a pour élément essentiel une matière fibreuse qui, si elle n'est pas tout à fait identique à la fibrine du sang, n'en diffère que par des caractères de détail : c'est la musculine (347). Pour obtenir cette matière on épuise la chair musculaire par l'eau jusqu'à ce que le résidu soit incolore et sans saveur. L'analyse de la chair musculaire du bœuf donne des nombres très-rapprochés de ceux que fournit celle de la fibrine retirée des animaux et des végétaux.

On a annoncé dans la fibre l'existence d'une autre matière azotée, non soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, qui ferait comme une sorte d'enveloppe autour des fibrilles des muscles; on l'a désignée sous le nom de *sarcolemme*. Cette substance ne fournit pas de gélatine par l'action de l'eau bouillante.

La fibre musculaire n'est pas, à beaucoup près, le seul élément de tissu des muscles. On y trouve des tissus adipeux et cellulaires, des nerfs, des vaisseaux lymphatiques et sanguins. Le tout est imprégné d'un liquide acide contenant des sels et notamment des phosphates; de l'acide lactique, des lactates; des matières grasses encore mal définies; de l'albumine, de la caséine, et diverses substances organiques appelées la créatine, la créatinine, l'acide inosique, l'inosite, la sarcosine, la sarkine, et la xanthine. Ce liquide est coagulable par la chaleur, coloré en rouge; il doit son acidité à de l'acide lactique et surtout à du phosphate acide de potasse, KO 2 HO, PhO^5, qu'on retire des muscles en les épuisant par de l'alcool dilué. Ce sel est beaucoup plus abondant chez les animaux dont le système osseux est bien développé que chez les animaux mous : ce qui porte à admettre que le phosphate de chaux des os, 3 CaO, PhO^5, se forme dans l'organisme par l'action du phosphate acide sur le carbonate de chaux.

On admet généralement qu'il existe dans les muscles un acide spécial, qu'on a nommé l'*acide oléophosphorique*, et que cet acide est combiné à la soude.

D'après M. Dubois Reymond les muscles n'auraient de réaction acide qu'après la mort, et tant qu'ils sont contractiles leur réaction serait faiblement alcaline.

COMPOSITION DE LA CHAIR MUSCULAIRE.

	MUSCLES PECTORAUX.	
	Homme.	Femme.
Eau	72,46	74,45
Fibre musculaire, vaisseaux, nerfs	16,83	15,54
Graisses	4,24	2,30
Substances extractives	2,80	3,71
Tissu cellulaire	1,92	2,07
Albumine soluble	1,75	1,93
	100,00	100,00

(M. de Bibra.)

La chair musculaire fournit de 2 à 8 pour 100 de cendres, formées surtout des phosphates alcalins et terreux (80 à 85 pour 100) ; on y trouve aussi du chlorure de sodium et du sulfate de soude.

Le bouillon, produit de la coction de la chair musculaire avec de l'eau, contient, d'après M. Chevreul,

Eau	988,57
Substances organiques desséchées dans le vide	12,70
Sels (phosphates, sulfates, chlorures à base de potasse, soude, chaux, magnésie et oxyde de fer)	3,23
	1004,50

412. **Créatine**, $C^8 H^9 Az^3 O^4$. **Créatinine. Sarcosine.** D'après M. Liebig,

la chair musculaire de bœuf renferme	0,69	créatine.
» » cheval	0,72	»

Pour préparer la créatine on épuise la chair hachée avec de l'eau froide et on évapore les eaux. La liqueur filtrée et très-concentrée fournit la créatine.

Ce corps se présente en aiguilles incolores, sans saveur ni odeur, solubles dans 74 parties d'eau froide, et très-solubles dans l'eau bouillante.

Par ébullition avec les acides énergiques elle fournit de la créatinine,

$$H Cl + C^8 H^9 Az^3 O^4 = H^2 O^2 + C^8 H^7 Az^3 O^2, H Cl$$

chlorhydrate de créatinine.

Ce chlorhydrate décomposé par l'oxyde de plomb donne la créatinine, substance cristalline, alcaline, plus soluble que la

créatine dans l'eau et dans l'alcool. La créatinine est susceptible de régénérer la créatine.

Lorsqu'on fait bouillir la créatine avec un excès de baryte, tant qu'il se dégage de l'ammoniaque il se produit une autre matière, nommée la *sarcosine* :

$$H^2O^2 + C^8H^9Az^3O^4 = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{urée.}} + \underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{sarcosine.}}.$$

Ce corps cristallise en prismes du système rhombique, incolores, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. La sarcosine fond au dessus de 100°, elle est volatile. Ce corps, isomère avec l'alanine (268), possède les caractères de la glycocolle et de ses homologues.

413. **Acide inosique.** L'eau mère de laquelle on a retiré la créatine est acide, et répand l'odeur de bouillon. Ce liquide traité par la baryte fournit par l'évaporation des cristaux nacrés d'inosate de baryte, et la liqueur retient de l'inosite.

L'acide inosique a pour formule $C^{10}H^8Az^2O^{12}$.

TISSUS DIVERS.

414. *Tissu cellulaire.* Le derme, c'est-à-dire l'enveloppe des muscles et des os, les membranes séreuses, les ligaments, les tendons et les aponévroses sont formés par un réseau plus ou moins serré de fibres réunies en faisceaux. On y trouve aussi des fibres à noyaux, des nerfs, des vaisseaux et des cellules de matière grasse.

Toutes ces matières, auxquelles il faut joindre la partie organique des os, sont nettement caractérisées par l'action que l'eau détermine sur leur constitution. Elles se dilatent d'abord, prennent l'aspect de gelée ensuite, et enfin elles se dissolvent en donnant de la gélatine qui se prend en matière de consistance tremblante par le refroidissement. Les acides minéraux étendus, les alcalis dilués activent cette transformation.

Le tannin, le bichlorure de mercure forment avec ces matières des combinaisons imputrescibles.

Le tissu cellulaire se prend en gelée transparente et invisible sous l'influence de l'acide acétique concentré ; mais la fibre n'est pas attaquée, car si l'on sature l'acide par de l'eau ammoniacale elle reparaît avec son aspect ordinaire.

Les *fibres élastiques* se présentent sous forme de rubans roulés

en spirales portant des noyaux. Elles sont abondantes dans les ligaments jaunes de la colonne vertébrale. Ces fibres ne se dissolvent pas, même après une ébullition de soixante heures. Elles ne sont pas susceptibles de fournir de la gélatine.

L'acide chlorhydrique les dissout en brunissant. Avec l'acide sulfurique elles donnent de la leucine, et non de la gélatine. Pour obtenir ces fibres on fait bouillir le tissu cellulaire avec de l'eau, puis avec de l'acide acétique, et on met le résidu en macération avec une solution alcaline étendue.

Le *tissu des membranes muqueuses* diffère du tissu cellulaire ordinaire, car par ébullition avec l'eau il ne donne pas de gélatine.

Le *tissu réticulaire* qui recouvre le derme est constitué par des vaisseaux et des nerfs. Il contient le *pigment*, substance colorante de la peau. Ce tissu ne se reproduit pas comme l'épiderme et le derme; aussi quand la peau a été détruite est-il remplacé par du tissu cellulaire, et la cicatrice provient de ce que ce dernier tissu est incolore.

L'*épiderme*, qui réuni au tissu réticulaire et au derme forme la peau, fournit de la gélatine par l'action de l'eau bouillante. L'acide sulfurique le ramollit et le dissout, l'acide nitrique le colore en jaune, les alcalis le dissolvent, les sulfures le brunissent, les sels d'argent le noircissent.

L'épiderme est percé de petites ouvertures qui donnent passage à la sueur, à des corps gras, et à des poils (cheveux, cornes, plumes suivant les cas). Les glandes sudorifères et sébacées se trouvent dans la peau.

L'épiderme, les cheveux, les poils, les plumes, les ongles, les cornes, l'épithélium ont une composition presque identique :

	Épiderme.	Épithélium.	Cheveux et poils.	Ongles.	Plumes.	Cornes.
Carbone.....	50,34	51,53	50,00	51,09	52,42	50,94
Hydrogène.....	6,81	7,03	6,40	6,82	7,21	6,65
Azote.....	17,22	16,64	17,00	16,91	17,89	16,35
Oxygène et soufre.	25,63	24,80	26,60	25,18	22,48	26,12
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Les tissus cornés sont formés par des cellules à noyaux qui se sont soudées, puis desséchées. En effet lorsqu'on traite ces divers tissus par des solutions alcalines, on aperçoit des cellules ovoïdes à noyaux. L'acide sulfurique met également cette structure en évidence.

L'acide acétique est à peu près sans action sur le tissu corné. Ce tissu fournit environ 1 à 1,5 pour 100 de cendres.

La corne traitée par la potasse en fusion et par l'acide sulfurique étendu fournit de la tyrosine et de la leucine (345).

L'acide chlorhydrique la bleuit, l'acide nitrique la jaunit, l'eau régale l'attaque avec énergie.

Les plumes possèdent les mêmes propriétés générales. La couleur des plumes est due à divers pigments, solubles rarement dans l'eau bouillante, quelquefois dans l'ammoniaque, ordinairement dans l'alcool. Elles renferment ordinairement moins d'oxygène et plus de silice que la corne et les tissus analogues.

Les cheveux ont aussi la même composition et les mêmes caractères chimiques. Ce sont des tubes cylindriques formés par une substance fibreuse recouverte d'écailles imbriquées.

Leur coloration est due à des huiles de couleur variable. Avec l'âge la sécrétion huileuse colorée cesse de se produire, et les cheveux blanchissent; la teinte blanche paraît due à ce que le tube ne renferme aucune sécrétion et qu'il est rempli d'air. Les corps gras des cheveux sont formés par des acides volatils de la sueur et par de la margarine, de l'oléine et de l'acide stéarique.

Les cheveux renferment 0,5 à 2 pour 100 de matières minérales contenant une proportion notable de fer, et de petites quantités de silice.

Tissu cartilagineux. Les cartilages sont formés par un tissu flexible, dont la composition moyenne s'éloigne peu de celle des substances précédentes :

	Cartilage des côtes.
Carbone	50,91
Hydrogène	6,96
Azote	14,90
Oxygène	27,23
	100,00.

Ce tissu n'est pas homogène, il est percé de cavités qui contiennent des cellules à noyau. La matière de ces cellules est différente de la substance gélatineuse enveloppante; ainsi elle ne se dissout pas dans l'eau bouillante même sous l'influence de la pression.

La substance cartilagineuse proprement dite fournit, par l'action de l'eau bouillante, une matière qui se rapproche de la gélatine par sa composition, mais qui en diffère par divers ca-

ractères, et notamment en ce qu'elle précipite par les acides, par l'acétate de plomb et par l'alun, tandis que la gélatine ne donne pas de dépôt en présence de ces réactifs. On la désigne sous le nom de *chondrine*.

On a établi dans ces temps derniers une distinction entre les cartilages dont nous venons de parler, et les fibro-cartilages. Ces derniers renferment en plus une matière fibreuse privée de noyaux. Ce corps diffère de la substance ordinaire des cartilages, car elle produit sous l'influence de l'eau bouillante une matière qui précipite à peine par le tannin. Le fibro-cartilage du genou doit encore être distingué des précédents, parce qu'il donne de la gélatine par l'action de l'eau bouillante.

Le tissu cartilagineux contient 55 à 70 pour 100 d'eau, 2 à 5 pour 100 de corps gras, 3 à 6 pour 100 de substances minérales.

415. *Tissu nerveux.* Les fibres nerveuses sont des tubes cylindriques enveloppés d'une membrane amorphe, élastique et transparente, contenant une substance médullaire. Ces fibres se réunissent en faisceaux qui sont enveloppés d'une membrane incolore, brillante et fibreuse, appelée *névrilème*. On met en évidence l'existence de cette membrane en traitant des faisceaux nerveux par une solution froide et étendue de potasse caustique qui dissout toute la substance nerveuse, sauf le névrilème. Cette membrane se dissout au contraire dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique concentrés, elle n'est pas jaunie par l'acide nitrique.

Les ganglions des centres nerveux sont formés par des cellules de dimensions variables, composées d'une enveloppe très-mince et d'un noyau contenant un liquide épais où se trouvent des granules en suspension.

Les solutions alcalines concentrées attaquent et dissolvent les fibres et les cellules nerveuses. Les acides minéraux concentrés diminuent la longueur et augmentent le diamètre des fibres. La solution d'iode dans l'eau les colore en jaune clair. Un mélange des nitrates de mercure au minimum et au maximum leur donne de la rigidité et de la ténacité.

La réaction des nerfs paraît être neutre pendant la vie, elle devient acide après la mort, enfin, au moment où la putréfaction se déclare, une réaction alcaline se manifeste.

D'après M. Frémy la substance cérébrale renfermerait

Eau		88
Albumine		7
Corps gras.	Margarate Oléate Cérébrate Oléophosphate Cholestérine. Margarine. Oléine. de soude.	5
		100

L'acide cérébrique et l'acide oléophosphorique contiennent tous deux du phosphore. Le premier est en grains incolores, fixes, solubles dans l'alcool bouillant; le second constitue une huile jaunâtre, soluble dans l'alcool bouillant et surtout dans l'éther. Il renferme près de 2 pour 100 de phosphore. L'eau bouillante le dédouble en divers produits.

Divers travaux exécutés dans ces temps derniers sur la matière des nerfs et du cerveau ont montré qu'on était loin d'en connaître complétement la composition. M. Liebreich y a signalé l'existence d'une substance phosphorée, appelée le *protagon*, qui se trouve en petite quantité dans le sang. La nature de ce corps est très-complexe. Il se dédouble par l'action d'une solution de baryte bouillante en divers acides gras et en une base nommée la *névrine* par M. Liebreich. M. Ad. Bœyer a établi que cette dernière substance dérive de l'hydrate d'oxéthylammonium par la substitution de trois équivalents de méthyle à trois équivalents, d'hydrogène et que sa formule est :

$$C^4 H^4 H O^2 \left\{ \begin{matrix} (C^2 H^3)^3 \\ Az O^2 H. \end{matrix} \right.$$

M. Wurtz vient de faire la synthèse de cette base par l'addition des éléments de la triméthylamine à ceux du glycol monochlorhydrique :

$$C^4 H^4 \left\{ \begin{matrix} H O^2 \\ Cl \end{matrix} \right. + Az \left\{ \begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \end{matrix} \right. = \underbrace{\left\{ \begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \\ C^4 H^4 H O^2 \end{matrix} \right\} Az Cl.}_{\text{chlorure de triméthyl-oxéthylammonium.}}$$

Ce sel et la base qu'on en extrait sont identiques avec le chlorhydrate de névrine et avec cette base naturelle. Nous avons diqué (353) que cette base avait été découverte d'abord par M. Strecker dans le foie, et qu'il l'avait désignée par le nom de *choline* : c'est le nom qu'il conviendrait de lui donner. Elle existe aussi dans le jaune d'œuf (406).

M. Müller a retiré du cerveau un corps azoté neutre qu'il a nommé la *cérébrine*. Pour l'obtenir on coagule par la chaleur l'extrait aqueux de la matière du cerveau; on sépare ce coagulum, on le lave à l'eau, on le traite à l'ébullition par un mélange d'alcool et d'éther, puis on filtre bouillant : il se sépare des flocons blancs, qui renferment de la cholestérine, une graisse phosphorée et de la cérébrine. On traite cette matière par de l'éther froid, qui dissout la cholestérine et la substance grasse, et qui laisse la cérébrine à l'état insoluble. Cette matière est alors redissoute dans l'alcool bouillant, et la solution, soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer une poudre blanche, neutre, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants.

Cette matière a pour formule $C^{84}H^{83}AzO^{6}$. Elle se dissout dans l'acide sulfurique en se colorant d'une teinte pourpre. Elle se résinifie en présence de l'acide chlorhydrique, et se transforme au contact de l'acide nitrique bouillant en une huile qui se solidifie par le refroidissement.

On a trouvé la créatine dans le cerveau humain. Le cerveau du bœuf renferme de l'inosite, de l'acide urique.

La composition de la moelle épinière, de la moelle allongée, des fibres et des ganglions nerveux est très-rapprochée de celle de la matière cérébrale. La moelle allongée est la partie qui renferme le plus de graisse.

Tissu osseux. Les os sont formés d'une partie minérale solide et d'un tissu organique cartilagineux, dans lequel on admet un principe, nommé l'*osséine*, susceptible de fournir de la gélatine en présence de l'eau bouillante. La matière osseuse est percée de cavités nombreuses. Les unes sont visibles à l'œil nu : ce sont les cellules des os plats, la cavité médullaire des os longs et les ouvertures par lesquelles les nerfs et les vaisseaux pénètrent dans ce tissu. Les autres sont des canaux extrêmement déliés qui sillonnent les os et y forment un réseau très-complexe qui met en communication l'extérieur avec les points les plus intérieurs; ces canaux sont recouverts d'une membrane.

La cavité médullaire, et les cellules des os spongieux con-

tiennent la moelle du tissu cellulaire et des vaisseaux. Les petits canaux ne renferment que des nerfs et des vaisseaux sanguins. La moelle est formée, d'après Berzélius, de

Graisse	96
Vaisseaux, membranes	1
Matières extractives	3
	100

Suivant **M. Eylerch**, la matière grasse de la moelle serait constituée par trois éthers de la glycérine dont les acides sont

l'acide palmitique,
l'acide médullique
et l'acide élaïdique.

Le premier est de beaucoup le plus abondant.

La matière de l'os n'est pas homogène; elle est recouverte par une membrane nommée le *périoste*. Quand on coupe un os, on aperçoit au microscope des cercles concentriques formés de lamelles dans lesquelles est une multitude de petits granules.

Des os privés de leur graisse et du périoste ont donné à Berzélius :

		Homme.
Partie minérale...	Phosphate de chaux 3 Ca O, Ph O^5....	53,04
	Carbonate de chaux.....	11,30
	Phosphate de magnésie.....	1,16
	Soude, chlorure de sodium.....	1,20
Partie organique.	Cartilage entièrement attaquable par l'eau.....	32,17
	Vaisseaux.....	1,13
		100,00

L'osséine a pour caractère essentiel de se transformer en gélatine sous l'influence de l'eau bouillante; la membrane qui revêt les parois des canalicules osseux est formée par une substance albuminoïde insoluble dans l'eau bouillante. On trouve encore dans les os des corps azotés provenant des vaisseaux et des nerfs, et enfin des matières grasses.

416. Gélatine. On sépare la partie organique de la partie minérale d'un os en le traitant par de l'acide chlorhydrique dilué ou même en l'enfermant avec de l'eau de Seltz. Les sels se dissolvent; la substance organique restant seule, on obtient un *corps qui a conservé* la forme de l'os, mais qui est flexible,

jaunâtre, translucide. Cette substance, formée presque exclusivement d'osséine, durcit à la dessiccation, et redevient tendre et élastique en présence de l'eau. Soumise à l'action de l'eau bouillante, elle se transforme en gélatine. Nous avons vu que l'on pouvait extraire la gélatine des os directement en chauffant les os avec de l'eau dans des chaudières sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère. La dissolution s'opère déjà à 104°. Aujourd'hui, on emploie ce procédé dans l'industrie. Les os sont d'abord traités par l'eau bouillante. La graisse se sépare; on l'enlève, on porte alors ces os dans des autoclaves, et on les soumet à une pression de plusieurs atmosphères : la gélatine se dissout presque en totalité, et la partie minérale reste insoluble. Ces os *dégélatinés* constituent un excellent engrais. La transformation de l'osséine est plus rapide avec l'os d'un jeune animal qu'avec celui d'un animal adulte.

L'osséine n'est pas combinée dans les os aux composés calcaires, car si l'on traite par l'eau bouillante quelques grammes d'os de vache et une quantité d'osséine égale à celle qui existe dans ce poids d'os, sa transformation est aussi rapide dans un cas que dans l'autre pendant les premiers temps de l'ébullition.

La proportion de gélatine produite par l'os diminue alors; mais ce fait est dû à ce que les sels calcaires des couches extérieures préservent les parties intérieures de l'action de l'eau bouillante, car si l'on gratte la surface de l'os, l'attaque par l'eau bouillante recommence aussitôt.

Lorsqu'on traite un os par une solution alcaline étendue, l'osséine se dissout, et la matière minérale reste sans se désagréger.

La composition des os ne varie pas beaucoup avec l'âge, seulement la partie dure et compacte de l'os diminue et se trouve remplacée chez les vieillards par une partie spongieuse plus forte; de plus, l'os chez l'enfant est plus aqueux et plus élastique. On a remarqué chez les animaux que la proportion de carbonate de chaux paraît croître avec l'âge.

La composition des os varie à peine chez les différentes espèces animales; cependant les os des oiseaux et des mammifères herbivores sont plus riches en calcaires que les os des carnivores et des reptiles.

Les os des membres sont plus chargés de matières minérales que ceux du tronc, l'humérus et le fémur en contiennent plus que les autres os longs; ceux-ci contiennent moins de matières grasses que les os courts, les os plats sont les plus aqueux.

Suivant M. Frémy, les os ne se forment pas par une sorte

d'incrustation de la partie minérale dans le tissu cartilagineux, mais par la juxtaposition de points osseux, car les parties rudimentaires des os du fœtus ont la composition des os arrivés à la plénitude de leur développement, et la composition de l'os varie à peine avec l'âge.

417. États pathologiques. Dans l'arthrite ou goutte, les articulations s'incrustent de concrétions, appelées *calculs arthritiques*.

Concrétions arthritiques.

Eau	10,3
Matière animale	19,5
Acide urique	20,0
Soude	20,0
Chaux	10,0
Chlorure de potassium	2,2
Chlorure de sodium	18,0
	100,0

(Sébastien.)

L'*exotose* est une affection dans laquelle des tumeurs osseuses se développent sur les os. Voici une analyse due à Lassaigne :

	Exotose.	Os environnant.
Substance organique	46,0	41,6
Phosphate calcaire	30,0	41,6
Carbonate calcaire	14,0	8,2
Sels solubles	10,0	8,6
	100,0	100,0

La *carie* des os est un état qui amène la destruction de la partie minérale de l'os sans enlever sensiblement de matière organique. On doit à M. de Bibra des recherches sur la composition des os pendant la carie.

	Tibia pris au point amputé.	Tibia pris à 6 centimètres de l'articulation.	Portion de l'astragale prise au milieu de la carie.
Substances minérales	61,80	42,10	18,54
» organiques	38,20	57,90	81,46
	100,00	100,00	100,00

Dans le *rachitisme* la partie minérale disparaît à tel point que *les os deviennent incapables* de soutenir le poids du corps. L'os-

séine s'altère aussi, car l'eau bouillante ne fournit plus de gélatine avec ces os.

Os d'un enfant rachitique, d'après M. Marchand.

	Vertèbres.	Fémur.	Radius.	Sternum.
Cartilages	75,22...	72,20...	71,26...	61,20
Graisse	6,12...	7,20...	7,50...	9,34
Phosphate de chaux	12,56...	14,78...	15,11...	21,35
» de magnésie	0,92...	0,80...	0,78...	0,71
Carbonate de chaux	3,20...	3,00...	3,15...	3,70
Sulfate de chaux, Sulfate de soude	0,98...	1,02...	1,00...	1,68
Chlorure de sodium, fluorure de calcium, — fer, etc.	1,00...	1,00...	1,20...	2,01
	100,00	100,00	100,00	100,00

Le tissu des os s'altère peu à peu après la mort; à la longue il ne reste plus que la partie minérale, mais cette action est très-lente, car on trouve de la matière organique dans des os enfouis depuis plusieurs siècles. D'ailleurs, le milieu où ils gisent a une grande influence sur la rapidité de l'altération, soit par suite des infiltrations, soit par suite des réactions chimiques. On y rencontre quelquefois le phosphate de chaux sous forme d'apatite cristallisée (166). Le carbonate de chaux y est d'ordinaire plus abondant que dans les os frais, la proportion s'y élève jusqu'à 67 pour 100; il en est de même pour le fluorure de calcium. On y rencontre de la silice, de l'alumine, du fer provenant du sol voisin.

L'osséine qui n'a pas été détruite présente les caractères de l'osséine des os frais, elle fournit de la gélatine.

Les os servent à fabriquer le noir animal, le phosphore, et la gélatine. On en retire de la graisse. On les utilise dans la tabletterie.

Tissu dentaire. On distingue trois substances dans les dents : *l'ivoire*, qui en forme la masse principale; *le cément*, qui revêt le collet et la racine; et *l'émail*.

L'ivoire est une masse dont la structure est semblable à celle des os. Elle contient une cavité dans laquelle pénètrent les nerfs et les vaisseaux, et de laquelle partent des canalicules qui se ramifient et vont jusqu'à la surface de la dent. L'ivoire traité par un acide perd sa partie minérale, et un résidu organique susceptible de donner de la gélatine.

Le cément possède la constitution et la structure des os.

L'émail est dur et cassant. Il renferme 90 pour 100 de phosphate de chaux, du fluorure de calcium en quantité notable, et seulement 2 à 6 pour 100 de substances organiques. Lorsqu'on le traite par de l'acide chlorhydrique étendu, le phosphate de chaux se dissout, et il reste des fibres prismatiques, qui ne sont pas attaquables par l'eau bouillante, et qui se comportent comme de l'épithélium. Voici la composition des dents :

Matière organique	28,0
Phosphate de chaux	64,4
Phosphate de magnésie	1,0
Carbonate de chaux	5,3
Chlorure de sodium, soude	1,3
Eau, matière animale, alcali	0,0
	100,0

(Berzélius.)

Partie minérale d'après M. Frémy :

	Cendres.	Phosphate de chaux.	Phosphate de magnésie.	Carbonate de chaux.
Ivoire de la dent de bœuf	74,8	70,3	4,3	2,2
Cément	67,1	60,7	1,2	2,9
Émail	96,9	90,5	traces	2,2

Principes de l'œil. La sclérotique se dissout presque complétement lorsqu'on la soumet à l'influence de l'eau bouillante, et la liqueur obtenue est une solution de gélatine.

La cornée donne également de la gélatine par l'action de l'eau bouillante.

L'acide acétique dissout la matière de la sclérotique et de la cornée, mais la solution de cette dernière précipite seule par la potasse et le ferrocyanure de potassium.

L'ébullition de la choroïde avec l'eau donne aussi de la gélatine.

Le cristallin a été analysé par Berzélius, qui y a trouvé :

Eau	58,0
Matière albumineuse	35,9
Extrait aqueux et sels	2,4
Extrait alcoolique	1,3
Membrane	2,4
	100,0

La matière albumineuse se coagule dans certains cas, et alors la cécité se produit en raison de l'opacité du cristallin (*cataracte*)

M. Lassaigne a soumis à l'analyse le cristallin opaque de l'œil d'un cheval, et y a rencontré :

Matière albumineuse coagulée.....	29,3
Phosphate de chaux.....	51,4
Carbonate »	1,6
Partie soluble dans l'eau.....	17,7
	100,0

L'*iris* est constitué surtout par de la fibrine.

La *rétine* est une expansion du nerf optique qui a la composition de la matière du cerveau :

Eau.....	92,90
Albumine.....	6,25
Substances grasses.....	0,85
	100,00

TRANSSUDATIONS.

418. On donne ce nom à des liquides produits par le passage du sang à travers les capillaires, ne renfermant que les matériaux du sérum sans aucun autre principe particulier. Les principaux sont l'humeur aqueuse de l'œil, les liquides du péritoine, de la plèvre, les produits des membranes séreuses, les suppurations des blessures, et les liquides formés par l'action des principes vésicants.

419. *Humeur aqueuse de l'œil.* Berzélius a trouvé dans ce liquide :

Eau.....	98,10
Lactate, chlorure de sodium.....	1,15
Soude.....	0,75
	100,00

Il contient en outre un peu d'albumine, et encore n'est-ce pas absolument certain. D'autres transsudations renferment des proportions notables de ce corps; on en trouve 1 pour 100 dans les liquides du péritoine, 2 pour 100 dans ceux de la plèvre. D'après M. Lehmann, une transsudation est d'autant plus riche en albumine que la circulation est plus lente dans les capillaires.

On trouve du sucre, des corps gras, de la cholestérine, de la créatine, et les sels du sang dans les transsudations.

Une transsudation contient toujours moins de principes solides que le sérum, parce que l'eau traverse plus facilement les

membranes poreuses que les corps organiques. Les transsudations sont plus riches en matières salines qu'en substances organiques parce que les sels, étant cristallisés, sont plus diffusibles que les matières extractives.

EXSUDATIONS.

420. On donne le nom d'*exsudations* à des liquides formés aux dépens du sang dans les capillaires à la suite d'une inflammation qui arrête la circulation de ce liquide.

Les exsudations diffèrent aussi des transsudations en ce qu'elles renferment de la fibrine, beaucoup d'albumine, des globules du sang, et qu'elles sont plus ou moins plastiques.

Pus. Le pus est un produit d'exsudation. Il est sécrété par les plaies ou par des tissus enflammés.

C'est un liquide jaunâtre, visqueux, neutre, ou alcalin si le pus est de mauvaise nature.

Il est formé, comme le sang, d'un liquide (*sérum*) dans lequel sont des corpuscules. Ceux-ci ont environ 1 centième de millimètre de diamètre; ils contiennent un liquide visqueux et un noyau enfermé dans une membrane. Les globules incolores du sang, ceux du mucus, de la lymphe ressemblent à ces corpuscules; on les désigne tous sous le nom général de corpuscules *cystoïdes*.

Le pus s'acidifie en donnant naissance à de l'acide margarique, de l'acide butyrique et d'autres acides homologues; puis il se forme du sulfhydrate d'ammoniaque, et la masse entre en fermentation putride.

Le pus contient 15 à 16 pour 100 de principes solubles; le plus important est l'albumine. On y a signalé l'existence d'une substance appelée la *pyine*; mais suivant M. Lehmann ce corps serait un produit anormal. Il renferme généralement plus de sels solubles que le sérum du sang.

M. Bœdecker a trouvé dans un pus légèrement alcalin :

Eau	88,76
Albumine	4,38
Pyine	4,65
Corps gras et cholestérine	1,09
Chlorure de sodium	0,59
Autres sels alcalins	0,32
Phosphates terreux	0,21
	100,00

Certaines variétés de pus ont la propriété de donner une teinte bleue au linge. M. Fordos a découvert le principe de cette coloration : c'est une substance cristalline qu'il a nommée le *pyocyamine*.

Le pus se gonfle et prend l'aspect de la gélatine lorsqu'on le mélange avec de l'ammoniaque. Cette réaction le distingue du mucus.

MIEL.

Le miel est produit par l'abeille domestique (*apis mellifica*), insecte de l'ordre des Hyménoptères. Pour le séparer de la cire, on expose les rayons au soleil sur des claies ; il s'écoule du miel très-pur (*miel vierge*). On presse le produit restant : ce qui fournit un miel plus coloré et moins agréable d'odeur et de saveur. On fait ensuite chauffer les rayons avec de l'eau pour enlever le reste du miel. La cire est alors isolée : on la fond et on la coule en moules.

Le miel doit sa saveur douce à plusieurs sucres. On y a trouvé de la glucose (326) dextrogyre, cristallisable ; quand on a retiré ce sucre il reste un liquide visqueux, incristallisable, qui renferme de la lévulose (327) : c'est un mélange analogue au sucre interverti. On y a signalé l'existence de petites quantités de sucre ordinaire. Ordinairement le miel contient un peu de cire. Les miels de Narbonne et du Gâtinais sont les plus estimés dans notre pays. Le miel de Bretagne n'est pas blanc comme les précédents, et il n'en a pas l'arome suave, ce qui doit être attribué à ce que l'abeille butine beaucoup sur le blé noir qui est la principale culture du pays ; ce dernier miel ne doit pas être employé en pharmacie, parce qu'il est coloré et surtout parce qu'il renferme une matière fermentescible (*couenin*), qui rend très-altérables les préparations faites avec ce miel.

On falsifie le miel avec de l'amidon, de la farine, de la gomme adragante, du sable, du sucre de fécule, et surtout avec ce dernier corps. On reconnaît la présence des quatre premières substances par l'addition de l'eau ou de l'alcool à 60° qui dissout le miel pur et qui laisse ces substances à l'état insoluble. Le miel fraudé par le sucre de fécule a un aspect mat, une odeur faible et peu agréable. Si on dissout le miel dans l'eau distillée et qu'on filtre la liqueur sur du papier Berzélius, ou sur du papier ordinaire, lavé préalablement avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, la solution se trouble à peine par

l'oxalate d'ammoniaque et par le chlorure de barium dissous, lorsque le miel est pur ; au contraire elle précipite assez abondamment dans le cas où le miel aurait été mélangé de sirop de fécule parce que cette matière contient toujours une proportion notable de sulfate de chaux.

FIN.

ADDITION.

FLAMME.

Davy a défini la flamme : *une matière gazeuse chauffée au point d'être lumineuse.*

Éclat des flammes. Nous avons vu (25) que la flamme, produite par le mélange d'hydrogène et d'oxygène, qui est extrêmement chaude, n'est pas éclairante. Il suffit d'introduire dans cette flamme un corps solide porté au rouge, comme de la chaux ou de la magnésie, pour qu'elle répande un éclat tel qu'on puisse difficilement le supporter. On désigne cette lumière sous le nom de *lumière de Drummond* en raison de celui qui, le premier, fit l'expérience.

Les flammes de la bougie, des huiles à brûler, du gaz de l'éclairage sont essentiellement formées de carbone et d'hydrogène. Lorsqu'on y introduit un fragment de porcelaine, il se fait un dépôt noir qui est en grande partie du charbon; on en a conclu que c'est le charbon porté au rouge dans ces flammes qui leur donne de l'éclat, car, si l'on fait arriver un excès d'air, elles cessent d'être éclairantes. Davy, généralisant ces faits, a posé en principe, qu'une flamme est éclairante lorsqu'elle contient un corps solide porté au rouge. M. Frankland vient de publier des expériences, d'un haut intérêt, desquelles il résulte que cette théorie est incomplète. Si l'on comprime à des degrés variables le mélange d'hydrogène et d'oxygène, l'éclat de la flamme va croissant et peut devenir égal à celui d'une bougie, quand la pression atteint 10 atmosphères. M. Frankland attribue l'accroissement de l'éclat à l'augmentation de la densité.

Le *passage de l'étincelle* électrique dans divers gaz semble

appuyer cette manière de voir, car l'éclat est faible dans l'hydrogène dont la densité est 1, plus fort dans l'oxygène qui a pour densité 16, et considérable dans le chlore dont la densité est 35,5. On s'explique dans cette hypothèse l'éclat plus grand de la flamme du soufre et surtout du phosphore par rapport à celle de l'hydrogène, car la densité de l'acide sulfureux est 32, et celle de l'acide phosphorique 71, tandis que la densité de la vapeur d'eau est 18.

M. Frankland attribue l'éclat des flammes ordinaires à la radiation d'hydrocarbures très-denses.

M. H. Sainte-Claire-Deville, sans nier l'influence de la densité, pense que l'éclat de la flamme oxyhydrique croît avec la pression parce que la température est considérablement élevée par cette augmentation de pression. Une expérience de M. Frankland rend manifeste cette opinion : le phosphore, qui répand un vif éclat par sa combustion dans l'oxygène, brûle avec une flamme faible dans le chlore : or l'acide phosphorique et le chlorure de phosphore formés sont l'un et l'autre gazeux dans les flammes; la seule différence qu'elles présentent est la température, qui dans le dernier cas est beaucoup moindre que dans le premier.

L'éclat tient encore à une autre cause. Pour qu'une flamme soit éclairante il faut qu'elle soit blanche, c'est-à-dire qu'elle renferme la totalité ou, du moins, le plus grand nombre des rayons du spectre. Les gaz, en brûlant, donnent, lorsqu'ils traversent un prisme, des raies dont le nombre et la réfrangibilité sont très-variables, donc leur éclat est nécessairement variable aussi, et il constitue une propriété spécifique comme la couleur et la densité.

La théorie de Davy subsiste donc : des corps solides portés au rouge dans une flamme lui donnent de l'éclat. Il résulte des expériences de M. Frankland que des flammes essentiellement gazeuses peuvent être éclairantes, et il paraît rationnel d'admettre que cet éclat tient à trois causes réunies : la densité des gaz qui constituent la flamme, leur température et leur nature propre.

TABLE DES MATIÈRES.

CHIMIE MINÉRALE.

	Pages.
But de la chimie	1
Phénomènes physiques et chimiques	1
Combinaison chimique	2
Affinité	3
Corps simples et composés	4
Cohésion	5
Cristallisation	5
Formes cristallines. Loi de symétrie	7
Isomorphisme	12
Lois des proportions définies et multiples	13
Nomenclature chimique	14
Système dualistique	15
Nomenclature symbolique	20
Système unitaire	21
Équivalents	22
Lois des volumes	25
Molécules, atomes	25
Classification des métalloïdes	27
Hydrogène	27
Calculs pour établir les quantités relatives des matières que l'on doit employer pour faire les réactions	28
Oxygène	34
Combustion, respiration (résumé)	39
Emplois de l'oxygène en thérapeutique	40
Ozone	43
Eau	48
Eudiomètres	50
Théorie moléculaire ou atomique	55
L'eau est un type	58
État naturel de l'eau	62
Essais hydrotimétriques	65
Purification des eaux	67
Eaux *acidules*	68

Pages.
Eaux alcalines.... 69
— ferrugineuses.... 71
— mangnésiennes.... 72
— sulfatées.... 73
— chlorurées.... 73
— iodurées et bromurées.... 74
— sulfureuses.... 75
Sulfhydrométrie.... 77
Bioxyde d'hydrogène.... 79
Azote.... 80
Air atmosphérique.... 85
Ventilation.... 91
Solubilité des gaz.... 92
Extraction de l'oxygène de l'air.... 93
Ammoniaque.... 96
Théorie de l'ammonium.... 98
Composition des solutions d'ammoniaque à divers degrés.... 103
Action de l'ammoniaque sur l'économie; sa recherche.... 104
Protoxyde d'azote.... 107
Bioxyde d'azote.... 109
Acide azoteux, acide hypoazotique.... 111
Acide azotique.... 113
Action toxique; sa recherche.... 120
Soufre.... 122
Emploi du soufre en pharmacie.... 126
Acide sulfhydrique.... 127
Action de l'hydrogène sulfuré sur l'économie.... 132
Bisulfure d'hydrogène.... 135
Acide sulfureux.... 135
Action de l'acide sulfureux sur l'économie.... 139
Acide sulfurique anhydre.... 141
Acide des arts.... 142
Poisons irritants ou corrosifs.... 146
Poisons acides. Recherche spéciale de l'acide sulfurique.... 149
Acides hyposulfureux et hyposulfurique.... 151
Chlore.... 152
Action du chlore sur l'économie.... 154
Brome. Iode.... 157
Emplois médicaux de l'iode.... 160
Dosage du chlore, du brome et de l'iode.... 162
Acide chlorhydrique.... 165
Composition des solutions d'acide chlorhydrique à divers degrés.... 166
Action de l'acide chlorhydrique sur l'économie.... 170

Pages.
Eau régale..... 171
Acide hypochloreux..... 172
Théorie du blanchiment du chanvre, du lin..... 174
Autres acides du chlore..... 175
Acide iodique..... 177
Chlorure, iodure d'azote..... 178
Composés du fluor..... 178
Phosphore..... 180
Action du phosphore sur l'économie..... 184
Empoisonnements par le phosphore, sa recherche..... 185
Composés hydrogénés du phosphore..... 188
Composés oxygénés du phosphore..... 190
Combinaisons du phosphore avec le chlore, le brome et l'iode.. 194
Arsenic..... 196
Combinaisons hydrogénées de l'arsenic..... 197
Acide arsénieux..... 198
— ses emplois médicaux..... 200
Acide arsénique..... 201
Poisons hyposthénisants..... 202
Recherche de l'arsenic..... 203
Destruction des matières organiques..... 204
Appareil de Marsh..... 210
— de l'Académie..... 211
Antimoine..... 215
Combinaisons de l'antimoine avec l'hydrogène, l'oxygène, le soufre et le chlore..... 216
Kermès..... 218
Beurre d'antimoine..... 219
Carbone; ses diverses variétés..... 221
Noir animal; son pouvoir décolorant; détermination de sa valeur..... 225
Usages pharmaceutiques du charbon..... 228
Oxyde de carbone..... 229
Acide carbonique..... 231
Action de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone sur l'économie..... 235
Sulfure de carbone..... 239
— son action toxique..... 240
Cyanogène..... 241
Acyde cyanhydrique ou prussique..... 243
— ses caractères, son titrage..... 246
— son action toxique..... 249
— sa recherche..... 250

Pages.
Bore, silicium et leurs composés..... 251
Classification des métalloïdes en familles..... 256
Atomicité des corps des diverses familles..... 258
Métaux..... 259
Tableau résumant les propriétés physiques des métaux..... 260
Classification des métaux..... 262
Alliages..... 266
Oxydes métalliques..... 267
Sulfures métalliques..... 270
Chlorures métalliques..... 271
Sels en général. Diverses définitions..... 274
Propriétés physiques des sels..... 276
Lois de Berthollet..... 279
Carbonates en général..... 282
Azotates..... 287
Sulfates..... 288
Méthode pour reconnaître la nature de l'acide d'un sel..... 291
Potassium. Sodium..... 293
Potasse. Soude..... 298
Carbonates alcalins..... 299
Essais alcalimétriques..... 303
Autres sels de potasse et de soude..... 306
Sulfures..... 309
Empoisonnements par les sulfures..... 311
Chlorure de potassium, chlorure de sodium..... 312
Bromure, iodure de potassium..... 314
Action de l'iodure de potassium sur l'économie..... 315
Cyanure de potassium..... 317
Caractères des sels de potasse et de soude..... 318
Empoisonnements par les alcalis et par leurs composés..... 319
Sels ammoniacaux..... 319
Autres métaux alcalins. Barium et composés. Strontium et composés..... 322
Calcium, chaux et composés..... 324
Chaux, mortiers hydrauliques..... 327
Plâtres..... 328
Chlorure de chaux..... 329
Essais chlorométriques..... 330
Magnésium et ses composés..... 333
Zinc et ses composés..... 336
Manganèse et ses composés..... 339
Essai des manganèses..... 342
Manganates et permanganates..... 343

Pages.
Fer. Emploi du fer et de ses composés en médecine..... 335
Haut fourneau..... 336
Fonte..... 338
Acier..... 339
Fer réduit..... 341
Oxydes du fer..... 343
Vitriol vert..... 345
Sulfures, chlorures de fer..... 347
Protoiodure de fer..... 348
Composés cyanogénés du fer..... 349
Caractères des sels de fer..... 351
Chrome et composés..... 352
Aluminium et composés..... 355
Aluns..... 357
Nickel et cobalt..... 359
Étain et composés..... 360
Bismuth et composés. Sous-nitrate..... 364
Plomb et composés..... 366
Poisons stupéfiants..... 371
Empoisonnements par le plomb..... 371
Cuivre et composés..... 373
Vitriol bleu..... 375
Essai des minerais de cuivre..... 378
Essai des bronzes et des laitons..... 379
Empoisonnement par le cuivre et ses composés..... 380
Mercure; son action sur l'économie..... 381
Mercure métallique; son emploi en médecine..... 383
Oxydes de mercure; emploi en médecine..... 385
Sels de mercure; emploi médical..... 386
Sublimé corrosif..... 387
Emploi médical..... 388
Calomel..... 389
Iodures de mercure; emploi médical..... 390
Caractères des sels de mercure..... 391
Empoisonnements par les composés mercuriels..... 392
Dosage du mercure..... 394
Argent et composés..... 395
Pierre infernale..... 397
Or et composés..... 399
Platine et composés..... 401
Méthode pour reconnaître la base d'un sel..... 403
Tableau id. id. 404

CHIMIE ORGANIQUE.

Pages.
Généralités..... 407
Analyse organique..... 409
Classification des corps..... 413
Carbures d'hydrogène. Acétylène..... 421
Formène..... 424
Éthylène..... 429
Gaz de l'éclairage..... 432
Benzine..... 433
Aniline..... 435
Fuchsine..... 436
Phénol..... 437
Essence de térébenthine..... 438
Résines. Baumes. Gommes résines..... 441
Alcool ordinaire..... 443
Distillation. Dosage de l'alcool dans les liqueurs et les vins..... 446
Emplois de l'alcool en pharmacie..... 450
Constitution des éthers..... 452
Éther iodhydrique ou iodure d'éthyle..... 453
Radicaux organométalliques..... 454
Éthers cyanhydriques..... 457
Éther ordinaire, *dit* sulfurique..... 459
Emploi de l'éther en médecine..... 461
Éthers acétique, oxalique..... 462
Oxamide..... 464
Éthers divers..... 465
Esprit de bois ou alcool méthylique..... 466
Huile de pommes de terre ou alcool amylique..... 467
Alcool allylique. Essences d'ail, de moutarde..... 468
Camphre de Bornéo..... 469
Aldéhydes..... 470
Essence d'amandes amères..... 472
Camphre ordinaire..... 474
Acides organiques..... 476
Acide formique..... 480
— acétique..... 481
— pyroligneux; vinaigre..... 482
Acétates divers..... 485
Acides amidés. Glycocolle. Leucine..... 487
Acide benzoïque et dérivés..... 488
— hippurique..... 490

Pages.
Alcaloïdes 492
Éthylamine 495
Classification des alcaloïdes 497
Amides, alcalamides 498
Alcaloïdes naturels 499
Nicotine 500
Empoisonnements par le tabac, la nicotine 501
Procédé de M. Stas pour la recherche des alcaloïdes 502
Conicine 507
Opium; ses emplois médicaux 507
Morphine 509
Codéine 511
Autres alcaloïdes des papavéracées 512
Essai de l'opium 513
Action de l'opium sur l'économie. Poisons narcotiques 515
Quinquinas 518
Quinine 521
Cinchonine 525
Alcaloïdes des strychnos. Strychnine 527
Empoisonnement par la strychnine 527
Brucine. Poisons drastiques 530
Alcaloïdes des solanées vireuses 531
Digitaline. Émétine 533
Cantharides. Champignons. Caféine ou théine 534
Théobromine. Picrotoxine. Sabine. Rue 535
Seigle ergoté 536
Alcools polyatomiques 537
Glycol ordinaire 538
Oxyde d'éthylène 540
Glycérine 541
Corps gras neutres 544
Savons. Bougie stéarique 546
Emplâtre 547
Huile de ricin 548
Huiles de croton tiglium, de foie de morue 549
Beurres 549
Acides polyatomiques. Acide oxalique 551
Action de l'acide oxalique sur l'économie 553
Acide malique 554
— tartrique 555
Crème de tartre. Sel de Seignette 557
Émétiques. Crème de tartre soluble 558
Empoisonnements par l'émétique 559

Pages.
Acide citrique 560
— lactique et sels 561
— urique 563
Alcaloïdes polyatomiques. Urée 564
Sucres 568
Mannite 569
Glucoses 571
Lévulose 573
Inosite. Sucre ordinaire 574
Sucre de lait ou lactose 577
Glucosides 578
Tannins 579
Acides gallique et pyrogallique 581

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Formation des végétaux 583
— animaux 583
Substances organisées. Cellulose 589
Coton poudre 590
Bois 591
Matière amylacée 591
Amidon 592
Inuline. Lichénine. Dextrine 594
Farines; leur composition, leurs falsifications 595
Gommes. Mucilage 597
Principes pectiques 598
Classification des aliments 599
Matières albuminoïdes 599
Albumine 603
Fibrine 604
Caséine 605
Légumine. Vitelline. Osséine. Gélatine. Chondrine 606
Digestion. Organes digestifs. Salive 608
Suc gastrique; sa composition complexe; discussion sur ce point. 611
Pepsine 614
Peptones 615
Foie. Bile 616
Choline 617
Acides de la bile 618
Taurine. Cholestérine 619
Rôle de la cholestérine dans l'économie 620
Matières colorantes de la bile. Rôle de la bile 621

Pages.

Calculs biliaires..... 623
Suc pancréatique; son rôle..... 624
Suc intestinal; son rôle..... 625
Concrétions intestinales..... 627
Absorption. Chyle, lymphe..... 628
Respiration. Sang..... 630
Sérum. Plasmine..... 633
Caillot. Globules..... 635
Hématosine. Globuline..... 637
Gaz du sang..... 638
Action des gaz sur le sang..... 642
Différences entre le sang artériel et le sang veineux..... 642
Analyse du sang..... 643
Pathologie du sang..... 645
Respiration..... 650
Recherches de M. Scharling, de MM. Andral et Gavarret..... 653
Recherches de MM. Regnault et Reiset..... 656
Théorie de la respiration..... 662
Nutrition..... 666
Chaleur animale. Pouvoir musculaire..... 667
Transformation des aliments dans le corps..... 670
Transformation des aliments protéiques..... 670
— — féculents..... 671
Glucose dans le foie..... 671
Matière glycogène..... 672
Diabète artificiel et naturel..... 674
Transformation des matières grasses..... 676
Intervention des composés minéraux..... 677
Urine; sa composition normale..... 677
États pathologiques..... 685
Sédiments urinaires..... 687
Calculs..... 688
Essai des urines..... 689
Recherche et dosage de la glucose..... 690
— — de l'albumine..... 693
— — de la bile..... 693
— — de l'urée..... 694
— — de l'acide urique..... 695
— — des urates..... 696
— — des sels..... 696
Analyse des dépôts urinaires..... 696
— calculs urinaires..... 699
Sécrétions cutanées. Sueur..... 701

Pages.

Œufs..... 702
Sperme..... 703
Mucus..... 704
Lait..... 705
Essai du lait..... 709
Détermination de la densité..... 710
Crémomètre. Lactobutyromètre..... 710
Dosage de la lactose..... 712
Chair musculaire..... 712
Créatine. Créatinine. Sarkosine..... 714
Tissus divers..... 715
Névrine..... 719
Os. Périoste..... 721
Gélatine..... 721
États pathologiques des os..... 723
Dents..... 724
Principes de l'œil..... 725
Transsudations..... 726
Exsudations. Pus..... 727
Miel..... 728
Flamme..... 729

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

INDEX.

A.

Absorption, 628.
Accroissement des végétaux, 583.
— des animaux, 583.
Acerdèse, 331.
Acétamide, 463.
Acétates, 485.
Acétones, 480.
Acétylène, 421.
Acides en général, 14, 17, 21.
Acides organiques, 476.
— amidés, 487.
— anhydres, 21.
— monobasiques, 140, 192.
— bibasiques, 140, 146, 193.
— tribasiques, 193.
— hydratés, 21, 140, 146.
— aromatiques, 476, 488.
— gras, 427, 476, 478, 480.
— pyrogénés, 479, 557, 581.
— viniques, 460, 462.
Acide acétique, 427, 481.
— acétamique, 487.
— aconitique, 560.
— antimonique, 217.
— arsénieux, 198.
— arsénique, 201.
— azoteux, 111.
— azotique, 113.
— benzoïque, 488.
— borique, 252.
— bromhydrique, 171.
— bromique, 177.
— butyrique, 476.
— camphorique, 475.
— carbonique, 231.
— trichloracétique, 483.

Acide chloreux, 175.
— chlorydrique, 165.
— chlorique, 176.
— chromique, 354.
— cinnamique, 490.
— citraconique, 560.
— citrique, 560.
— cyanhydrique, 243.
— ferrique, 345.
— fluorhydrique, 178.
— formique, 480.
— fumarique, 554.
— gallique, 581.
— glycocholique, 619.
— gummique, 597.
— hippurique, 490.
— hydrofluosilicique, 255.
— hypoazotique, 111.
— hypochloreux, 172.
— hypochlorique, 175.
— hypophosphoreux, 190.
— hyposulfureux, 151.
— hyposulfurique, 151.
— iodhydrique, 171.
— iodique, 177.
— itaconique, 560.
— lactique, 561.
— malique, 554.
— manganique, 333.
— margarique, 547.
— méconique, 508.
— métaantimonique, 217.
— métastannique, 362.
— oléique, 547.
— oléophosphorique, 719.
— oxalique, 550.
— oxamique, 464.
— pectique, 598.
— perchlorique, 176.
— perchromique, 352.
permanganique, 333.
— phénique, 437.
— phosphatique, 191.
— phosphorique, 192.

Acide phosphoreux, 191.
— picrique, 437.
— prussique, 243.
— pyrogallique, 581.
— pyroligneux, 482.
— pyrophosphorique, 192.
— racémique, 556.
— salicyleux, 579.
— salicylique, 579.
— silicique, 254.
— stannique, 362.
— stéarique, 547.
— succinique, 479, 556.
— sulfhydrique, 127.
— sulfocarbonique, 239.
— sulfovinique, 462.
— sulfureux, 135.
— sulfurique, 141.
— tannique, 579.
— tartrique, 555.
— taurocholique, 619.
— urique, 563.
Aciers, 339.
Aconitine, 533.
Acroléine, 543
Action, sur l'économie, de l'hydrogène, 33.
— — de l'oxygène, 40.
— — de l'ozone, 46.
— — de l'ammoniaque, 104.
— — de l'acide azotique, 120.
— — de l'hydrogène sulfuré, 133.
— — de l'acide sulfureux, 139.
— — de l'acide sulfurique, 148.
— — du chlore, 154.
— — de l'iode, 160.
— — de l'acide chlorydrique, 170.
— — — fluorhydrique, 179.
— — du phosphore blanc, 184.
— — de l'acide arsénieux, 200.
— — — carbonique, 235.
— — de l'oxyde de carbone, 235.
— — du sulfure de carbone, 240.
— — de l'acide cyanhydrique, 249.
— — de la potasse, 289.

Action, sur l'économie, du nitre, 297.
— — du borax, 299.
— — de l'iodure de potassium, 305.
— — des sels de magnésie, 323.
— — — de zinc, 326.
— — du fer et de ses composés, 335, 344.
— — du perchlorure de fer, 348.
— — des sels de manganèse, 330.
— — — de bismuth, 364.
— — — de plomb, 371.
— — — de cuivre, 373.
— — — de mercure, 381.
— — de l'acide phénique, 438.
— — de l'alcool, 450.
— — de l'éther, 461.
— — du chloroforme, 466.
— — de l'essence d'amandes amères, 471.
— — du camphre, 475.
— — de la nicotine, 501.
— — de l'opium et de ses alcaloïdes. 515.
— — du sulfate de quinine, 525.
— — de la strychnine, 528.
— — de la brucine, 530.
— — du curare, 530.
— — des poisons drastiques, 530.
— — des solanées vireuses, 532.
— — de la digitaline, 533.
— — des cantharides, 534.
— — de l'huile de croton tiglium, 549.
— — de l'acide oxalique, 553.
— — du sel d'oscille, 554.
— — de l'émétique, 559.
Alcalamides, 498.
Alcaloïdes, 492, 499.
Alcools, en général, 444.
Alcools monoatomiques, 444.
— diatomiques, 538.
— triatomiques, 541.
— polyatomiques, 536, 569.
Alcool allylique, 468.
— amylique, 467.
— benzoïque, 474.
— méthylique, 466.
— ordinaire, 445.

Alcool cholestérique, 619.
Aldéhydes en général, 470.
Aldéhyde benzoïque, 472.
— ordinaire ou vinique, 471.
Aliments; leur absorption, 628.
— leur classification, 599.
— leur digestion, 607.
— leurs transformations, 670.
Aliments respiratoires, 599.
— plastiques, 599.
Alliages, 18, 266.
— d'aluminium, 355.
— d'argent, 399.
— des canons, 378.
— des cloches, 378.
— d'or, 401.
— fusible ou de Darcet, 266.
— de cuivre et de zinc, 378.
— — et d'étain, 377.
Allumettes, 183.
Alquifoux, 370.
Aluminates, 356.
Alumine, 356.
Aluminium, 355.
Alunite, 357.
Aluns, 357, 353.
Amalgames, 18.
Améthyste, 356.
Amides, 99, 452, 464, 498.
Amidon, 592, 595.
Ammoniaque, 94.
Ammoniaques composées, 494.
Ammonium, 99.
Amygdaline, 472.
Analyse des bronzes, 379.
— des potasses et soudes, 293.
— des chlorures, bromures, iodures, 162
— des calculs, 699.
— des engrais, 696.
— des dépôts urinaires, 696.
— des urines, 689,
— du lait, 709.
— du sang, 643.
— *élémentaire des matières* organiques, 409.

Analyse immédiate, 409.
— hydrotimétrique, 65.
Anhydride acétique, 484.
— acétobenzoïque, 484.
— nitrique, 118.
— phosphorique, 192.
— sulfurique, 141.
Anhydrite, 318.
Aniline, 435.
Antimoine, 215.
Antimoniate (bimeta) de potasse, 217.
Appareil de l'académie, 211.
— de Marsh, 210.
— de Woulf, 102.
Argent fulminant, 397.
— métallique, 395.
Arragonite, 12, 315.
Argile, 358.
Arsenic, 196.
Asparagine, 554.
Atomes, atomicité, 25, 55, 258, 265.
Atropine, 531.
Axonge, 545.
Azotates (généralités), 282.
Azotate d'ammoniaque, 312.
— d'argent, 397.
— de bismuth, 365.
— de mercure, 385.
— de plomb, 112, 369.
— de potasse, 296.
— de soude, 296.
Azote, 80.
Azur (bleu d'), 359.
Azurite, 376.

B.

Barium, 313.
Baryte, 313.
Bases en général, 15, 492.
— alcalines, 288.
— alcalino-terreuses, 313.
— terreuses, 323, 356.
— organiques, 492.

Baumes, 443.
Bauxite, 355.
Benjoin, 443.
Benzine, 433.
Beurres, 549.
Beurre d'antimoine, 219.
— de muscade, 550.
Bicarbonate de chaux, 64.
— de potasse, 291.
— de soude, 292.
Bichlorure d'étain, 363.
— de mercure, 387.
— de platine, 402.
Bichromate de potasse, 354.
Bile, 616.
— dans l'urine, 698.
Bilirubine, 621.
Biliverdine, 621.
Bioxalate de potasse, 552.
Bioxyde d'azote, 109.
— de barium, 93.
— d'étain, 362.
— d'hydrogène, 78.
— de manganèse, 331
— de mercure, 385.
— de plomb, 368.
Bismuth, 364.
Bisulfate de potasse, 115, 146.
— de soude, 115.
Bisulfure de calcium, 134.
— d'étain, 362.
— de fer, 347, 357.
— d'hydrogène, 135.
Bitartrate de potasse, 557.
Blanc de baleine, 548.
— de fard, 365.
— de Meudon, 316.
— d'œuf, 702.
— de perle, 366.
— de plomb, 369.
— de zinc, 327.
— d'Espagne, 316.
Blanchiment (théorie du), 174.

Blende, 326.
Bleu de Prusse, 350.
— céleste, 377.
Bois, 591.
Borate de soude ou borax, 299.
Bore, 251.
Bougie stéarique, 546.
Bouillon, 607. 714.
Boules de Mars, de Nancy, 559.
Braunite, 331.
Brome, 157.
Bromure d'argent, 162.
— d'éthylène, 430, 538.
Bronze, 377.
Brucine, 530.

C.

Cachexie alcaline, 290.
Cachou, 580.
Cacodyle, 485.
Cadmium, 326.
Cæsium, 313.
Caféine, 534.
Caillot de sang, 635.
Calamine, 326.
Calcium, 313.
Calculs biliaires, 623.
— urinaires, 688, 699.
Calomel, 389.
Caméléon minéral, 334.
Camphres artificiels, 439.
Camphre de Bornéo, 469.
— des laurinées, 474.
— divers, 475.
Canne à sucre, 574.
Cantharides, 534.
Caoutchouc, 439.
Caramel, 576.
Carbonates (généralités), 282.
Carbonate d'ammoniaque, 312.
— de potasse, 290.
— de soude, 291.
— de chaux, 315.

Carbonate de cuivre, 376.
— de fer, 346.
— de magnésie, 324.
— de plomb, 369.
Carbone, 221.
Carbures d'hydrogène, 421.
Carie des os, 723.
Caséine, 605, 634.
Cassitérite, 362.
Castine, 336.
Cellulose, 589.
Cémentation, 340.
Cendres bleues, 376.
Cérébrine, 720.
Chaleur animale, 667.
Chair musculaire, 712.
Chalkosine, 376.
Chalumeau à hydrogène et oxygène, 31, 402.
Chambres de plomb, 143.
Champignons, 534.
Charbon, 221.
Chaux, 315, 316.
— carbonatée, 315.
— sodée, 413.
Cheveux, 716.
Chloral, 472.
Chlore, 153.
Chlorhydrate d'ammoniaque, 311.
Chloroforme, 466.
Chlorométrie, 320.
Chloroxyde de phosphore, 195.
Chlorures en général, 272.
Chlorures désinfectants et décolorants, 174, 298, 319.
Chlorure d'ammonium, 311.
— d'argent, 162, 398.
— d'azote, 178.
— de bismuth, 366.
— de calcium, 322.
— de chaux, 319.
— d'éthyle, 454.
— d'éthylène, 429.
— de magnésium, 325.
— d'or, 400.
— de platine, 402.

Chlorure de plomb, 370.
— de potassium, 302.
— de silicium, 255.
— de sodium, 302.
— de soufre, 177.
— de zinc, 329.
Cholestérine, 619.
Choline, 617, 702, 719.
Chondrine, 718.
Chromates de plomb, 370.
Chromate de potasse, 354.
Chrome, 352.
Chrysocale, 378.
Chyle, 628.
Chymosine, 614.
Ciments, 317.
Cinabre, 382, 387.
Cinchonine, 525.
Cires, 548.
Clairçage, 575.
Classification des corps, 58, 102, 169, 256, 262, 415.
— des alcaloïdes, 492, 497.
— des acides organiques, 476.
— des chlorures, 274.
— des hydrocarbures, 424, 428, 431, 434, 439.
— des alcools monoatomiques, 444.
— — polyatomiques, 538, 568.
— des aldéhydes, 470.
— des eaux minérales, 69.
— des gommes-résines, 443.
— des métalloïdes, 256.
— des métaux, 262.
— des oxydes, 270.
— des résines, 443.
— des sulfures, 272.
— des sucres, 568.
Cobalt, 359.
Codéine, 511.
Cohésion, 5.
Coke, 223.
Colchicine, 531.
Colcotar, 343.
Colle-forte, 721.
Collodion, 590.

Colloïdes, 61.
Colophane, 440.
Combustion vive; lente, 39.
Conine, 507.
Concrétions intestinales, 627.
— arthritiques, 723.
Conservation du bois, 591.
Corindon, 356.
Cornes, 716.
Corps dimorphes, 11.
— isomorphes, 12.
— isomères, 408.
— métamères, 409.
— polymères, 409.
— gras, 544.
Coupellation, 395.
Couperose blanche, 328.
— bleue, 375.
— verte, 345
Coton, 590.
— poudre, 590.
Craie, 316.
Créatine, 714.
Créatinine, 714.
Crême, 707.
— de bismuth, 365.
— de tartre, 557.
— — soluble, 558.
Crémomètre, 710.
Créosote, 438.
Cristal, 358.
Crownglass, 358.
Cristal de roche, 254.
Cristallin, 725.
Cristallisation, 5.
Cristalloïdes, 61.
Crocus, 217.
Cuir, 580.
Cuivre, 373.
— jaune, 327.
— pyriteux, 373.
Curare, 530.
Cyanate d'éthyle, 567.
— d'ammoniaque,

Cyanate de potasse, 565.
Cyanoferrures, 349.
Cyanoferrides, 350.
Cyanogène, 241.
Cyanure d'éthyle, 457.
— de mercure, 391.
— de potassium, 307.
Cystine, 678, 698.

D.

Daturine, 531.
Décoloration, 226.
Décrépitation, 277.
Défécation, 575.
Densités de vapeur, 59, 426.
Dents, 724.
Derme, 715.
Désinfection, 227.
Destruction des matières organiques, 204.
Détermination de la formule des corps volatils, 59, 426.
Deutochlorure de mercure, 387.
Deutoiodure de mercure, 390.
Deutoxyde d'azote, 109.
Dextrine, 594.
Diabète, 674, 685, 690.
Dialyse, 60.
Diamant, 221.
Diamines, 564.
Diamides, 564.
Diastase, 593.
Diffusion, 60.
Digestion, 607.
Digitaline, 533.
Dimorphisme, 11.
Dissociation, 61.
Dissolution, 6.
Distillation, 68, 446.
Distinction des sulfures et de l'acide sulfhydrique, 301.
Dolomie, 324.
Dulcite, 568.

E.

Eau, 48.
— blanche, 487.
— céleste, 377.
— de baryte, 313.
— de chaux, 315.
— de constitution, 278.
— de cristallisation, 277.
— de Javel, 298.
— de mer, 74.
— -de-vie, 445.
— distillée, 68.
— oxygénée, 78.
— régale, 171.
— phagédénique, 385.
Eaux potables, 66.
— séléniteuses, 64.
— sures, 592.
— des soudes de varechs, 158.
— acidules, 69.
— alcalines, 69.
— bromurées, 74.
— chlorurées, 73.
— ferrugineuses, 71.
— iodurées, 74.
— magnésiennes, 72.
— salines, 73.
— sulfatées, 73.
— sulfureuses, 75.
Éclat des flammes, 729.
Émeri, 356.
Émétine, 533.
Émétiques, 558.
Emplâtre, 547.
Emplois pharmaceutiques de l'oxygène, 40.
— — de l'ammoniaque, 104
— — du soufre, 126.
— — de l'acide sulfurique, 148.
— — de l'iode, 160.
— — du phosphore, 184.
— — de l'acide phosphorique, 194.
— — — arsénieux, 200.

Emplois pharmaceutiques du charbon, 228.
— — de l'acide cyanhydrique, 246.
— — de la potasse, 289.
— — du nitre, 297.
— — du borax, 299.
— — de l'iodure de potassium, 305.
— — de la magnésie, 323.
— — des sels de zinc, 326.
— — — de manganèse, 330.
— — du fer, 335, 344, 346.
— — du sesquichlorure de fer, 348.
— — de l'alun, 358.
— — des sels de bismuth, 364.
— — de la litharge, 368.
— — de l'iodure de plomb, 366, 371.
— — des sels de plomb, 366, 371.
— — du sulfate de cuivre, 376.
— — du mercure, 383.
— — de l'oxyde rouge de mercure, 385.
— — de l'azotate de mercure, 386.
— — du sublimé corrosif, 388.
— — calomel, 389.
— — de l'iodure de mercure, 390.
— — de l'acide phénique, 438.
— — de la térébenthine, 442.
— — de l'alcool, 450.
— — de l'éther, 461.
— — du chloroforme, 467.
— — de l'essence d'amandes amères, 474.
— — du camphre, 475.
— — de l'acide acétique, du vinaigre, 485
— — de l'opium, 508.
— — des sels de morphine, 511.
— — du sulfate de quinine, 525.
— — des sels de strychnine, 528.
— — des solanées vireuses, 532.
— — de la digitaline, 533.
— — de l'huile de ricin, 548.
— — — de croton tiglium, 549.
— — — de foie de morue, 549.
— — de l'émétique, 558.
— — de l'acide tartrique et des tartrates,
— — de l'acide citrique et des citrates, 56
— — de lactate de fer, 562.

Empois,
Empoisonnements par l'arsenic, 202.
— l'ammoniaque, 105
— l'acide nitrique, 120
— le sulfure de carbone, 240.
— l'acide cyanhydrique, 249.
— les sulfures, 301.
— la potasse et la soude, 309.
— l'eau de Javel, 310.
— le nitre, 310.
— l'antimoine, 212, 220.
— le plomb, 371.
— le cuivre, 380.
— le mercure, 392.
— l'hydrogène sulfuré, 134.
— l'acide sulfurique, 148.
— les préparations opiacées, 517.
— la strychnine, 528.
— le curare, 530.
— les poisons drastiques, 530.
— les solanées vireuses, 532.
— la digitaline, 533.
— l'upas antiar, 533.
— les cantharides, 534.
— les champignons, 534.
— la sabine et la rue, 535.
— l'acide oxalique, 553.
— le sel d'oseille, 554.
— le phosphore, 185.
— l'émétique, 559.
— la nicotine, 501.
— l'opium et ses alcaloïdes, 517.
— la conicine, 507.
Émulsine, 472.
Encre, 579.
Encres sympathiques, 360.
Épiderme, 716.
Épithélium, 716.
Éponge de platine, 402.
Épuration des eaux, 67.
Équivalents, 22.
Erythrite, 538.
Esprit de bois, 466.
— de Mindérérus, 486.

Esprit de vin, 445.
Essais alcalimétriques, 293.
— chlorométriques, 320.
— hydrotimétriques, 65.
— des bronzes, 379.
— des calculs biliaires, 623.
— — urinaires, 699.
— des dépôts urinaires, 696.
— des urines, 689.
— du lait, 709.
— du sang, 643.
— du sucre, 577.
— du manganèse, 332.
— de la galène, 367.
— des vins, 447.
— sulfhydrométriques, 75.
— des quinquinas, 522.
— du sulfate de quinine, 525.
— d'opium, 513.
Essence d'ail, 468.
— d'amandes amères, 472.
— de Gaultheria, 579.
— de mirbane, 434.
— de moutarde, 468.
— de spiræa ulmaria, 579.
— de térébenthine, 438.
Étain, 360.
État naturel de l'eau, 62.
États pathologiques du sang, 645.
— — de l'urine, 685.
— — des os, 723.
Éthal, 548.
Éther acétique, 463.
— butyrique, 465.
— chlorhydrique, 454.
— cyanhydrique, 457.
— iodhydrique, 455.
— œnanthique, 465.
— oxalique, 463.
— oxamique, 464.
— simple, 458.
— valérianique, 465.
Éthers composés en général, 450.
Ethiops martial, 344.

Æthiops minéral, 387.
Æthylamine, 495.
Æthylène, 429.
Æudiomètres, 51.
Exsudations, 727.
Extrait de Saturne, 487.

F.

Farines, 595.
Fécules, 592.
Feldspaths, 286.
Fer, 336.
— blanc, 361.
— chromé, 354.
— galvanisé, 327.
— oligiste, 343.
— pyrophorique, 341.
— réduit, 341.
— spathique, 346.
— spéculaire, 343.
— sulfuré, 347.
Fermentation acétique, 482.
— alcoolique, 446.
— gallique, 580.
— lactique, 562.
Feu grisou, 427.
Fibrine du sang, 604.
— des muscles, 605, 713.
Fiel, 617.
Flamme, 427.
Fleurs d'antimoine, 216.
— de soufre, 123.
Fluit glass, 359.
Fluorure de bore, 254.
— de calcium, 322.
— de silicium, 255.
Flux blanc, 290.
— noir, 290.
Foie, 616.
— d'antimoine, 217.
— de soufre, 300.
Fonction glycogénique du foie, 671.
Fonte de fer, 338.

Fours à chaux, 326.
— à plâtre, 329.
— à poterie, 329.
— de coupelle, 326.
Fourneau d'essai, 327.
Fuchsine, 436.
Fusion aqueuse, 27.
— ignée, 27.

G.

Galactose, 574.
Galène, 286.
Gambirane, 614.
Gaz de l'éclairage, 437.
— de l'eau, 92.
— du sang, 638.
Gélatine, 606, 721.
Généralités sur les acides, 476.
— — alcaloïdes, 492.
— — aldéhydes, 470.
— — alcools, 471.
— — alliages, 266.
— — chlorures, 272.
— — éthers, 451.
— — métalloïdes, 256.
— — métaux, 259.
— — oxydes, 267.
— — sels, 274.
— — sulfures, 270.
Geysers, 254.
Giobertite, 324.
Globules du chyle, 629.
— du sang, 635.
— du lait, 706.
— de la lymphe, 629.
Globuline, 604.
Glucose, 571.
— dans le foie, 671
— dans l'urine, 690.
Glucosides, 473, 578.
Gluten, 595.
Glycérine, 541.
Glycocolle, 488.

Glycols, 538.
Glycol, 538.
Gommes 597
Gommes-résines, 443.
Graisses, 545.
Graphite, 221.
Grès, 254.
Guano (analyse du), 696.
Gutta percha, 439.
Gypse, 318.

H.

Haussmannite, 331.
Haut fourneau, 337.
Harmonica chimique, 31.
Hélicine, 579.
Hématite rouge, 343.
— brune, 344.
Hématocristalline, 637.
Hematosine, 637.
Homologues (corps), 424, 428, 465.
Huile de croton, 549.
— de foie de morue, 549.
— de pomme de terre, 467.
— de ricin, 548.
— des Hollandais, 429.
Hydrogène, 27.
Hydrophane, 254.
Hydrure d'éthyle, 423, 457.
— d'acétyle ou aldéhyde, 471.
— de benzoïle, 472.
Hyosciamine, 532.
Hypoazotide, 111.
Hyposulfite de soude, 151.

I.

Ichthyocolle, 607.
Inosite, 574.
Inuline, 594.
Iode, 157.
Iodure d'amidon, 593.
— d'allyle, 542.
— *d'argent, 164.*

Iodure d'azote, 178.
— d'éthyle, 454.
— de potassium, 304.
— de tétréthylammonium, 498.
Isomérie, 408.
Isomorphisme, 12.

J.

Jaune de chrome, 370.
— d'œuf, 702.
— de Paris, de Vérone, de Turner, 370.

K.

Kaolin, 286, 358.
Kermès, 218.

L.

Lactate de fer, 562.
Lactose, 577.
Lait, 706.
— tableau de sa composition, 708.
— (essai du), 709.
— sa densité, 710.
— crémomètre, 710.
— lactobutyromètre, 710.
— (dosage du sucre dans le), 711.
Laiton, 378.
Lampe de sûreté, 427.
— philosophique, 32.
Lana philosophica, 327.
Légumine, 606.
Lessive des savonniers, 546.
Leucine, 488.
Lévulose, 572.
Levure de bière, 445.
Lichénine, 594.
Liquation, 266.
Liqueur fumante, de Libavius, 363.
— des cailloux, 251.
— de Fehling, 630.
— de Fowler, 209.
— de van Swieten, 398.

Liqueur des Hollandais, 429.
Litharge. 368.
Lithium, 313.
Lois de Berthollet, 279.
— de Berzélius, 275.
— de Gay-Lussac, 25.
— de Wenzel, 24.
— des équivalents, 22.
— des proportions définies, 13.
— — multiples, 13.
Lymphe, 628.

M.

Magnésie blanche, 324.
— calcinée, 323.
Magistère de bismuth, 365.
Magnésium, 323.
Maillechort, 359.
Malachite, 376.
Maltose, 568.
Manganèse 330.
Manne, 569.
Mannite, 569.
Marais salants, 302.
Margarine, 545.
Marbre, 316.
Masselotte, 378.
Massicot, 368.
Matière glycogène du foie, 672.
— incrustante des bois, 591.
— colorante de l'aniline, 436.
Mattes, 366, 373.
Méconine, 508.
Mélanges réfrigérants, 278.
Mélasses, 575.
Mélézitose, 569.
Mélitose, 569.
Mercure, 382.
— doux, 389.
— soluble d'Hahnemann, 386.
Miel, 728.
Minium, 368.
Mispickel, 196.

Moiré métallique, 361.
Molécules, 25, 55, 258, 265.
Monosulfure de sodium, 300.
Morphine, 509.
Mortiers aériens, 317.
— hydrauliques, 317.
Mousse de platine, 402.
Mucus, 704.
Murexide 563.
Musculine 605, 713.
Myrosine, 469.
Myronate de potasse, 469.

N.

Naphtaline, 442.
Narcotine, 512.
Neutralite, 15, 18, 274.
Névrine, 617, 702, 719.
Nickel, 359.
Nicotine, 500.
Nitre, 296.
Nitriles ou éthers cyanhydriques, 457.
Nitrification, 113.
Nitrobenzine, 434.
Noir animal, 225.
— de fumée, 223.
— de platine, 402.
Noix de galle, 580.
Nomenclature dualistique, 15.
— symbolique, 20.
Nutrition, 666.

O.

Ocres, 343, 344.
Œil, 725.
Œuf, 702.
Oléine, 546.
Opale, 254.
Opium, 507.
Or, 399.
— mussif, 362.
— potable, 400.

Os, 720.
Osséine, 606, 720.
Oxalate d'ammoniaque, 323, 464.
— de potasse, 552.
— de chaux, 323, 698, 699.
Oxamide, 464.
Oxychlorure de zinc, 329.
— de phosphore, 195.
Oxyde de carbone, 229
— d'éthyle, 458.
— d'éthylène, 540.
— de tétréthylammonium, 498.
— des battitures, 344.
— magnétique du fer, 344.
— rouge de manganèse, 35, 331.
Oxygène, 34.
Oxysulfure d'antimoine, 217.
Ozone, 43.

P.

Pancréatine, 624.
Paracyanogène, 242.
Pâtes céramiques, 358.
Pattinsonnage, 395.
Patouillet, 336.
Peau, 716.
Pectine, 598.
Polysulfure de potassium, 300.
— de sodium, 300.
Pepsine, 614.
Perchlorure d'antimoine, 220.
— de phosphore, 195.
Périoste, 721.
Permanganate de potasse, 333.
Peroxyde de manganèse, 332.
Persulfure d'antimoine, 219.
Pétrole, 428.
Phénol, 437.
— trinitrique, 437.
Phénylamine, 436.
Phosphate ammoniaco-magnésien, 325, 698.
— d'ammoniaque, 193.
— *de fer, 346.*

Phosphate de chaux, 321, 696, 698, 722.
— de soude, 299.
Phosphore amorphe, 182.
— ordinaire, 181.
Phycite, 538.
Picrotoxine, 635.
Pierre à cautère, 290.
— à chaux, 316.
— à plâtre, 318.
— infernale, 397.
Pinite, 538.
Platine, 401.
Plâtre, 318.
— aluné, 319.
— silicaté, 319.
Plomb, 366.
— rouge de Sibérie, 352.
Plombagine, 221.
Plumes, 716.
Poils, 716.
Poisons hyposthénisants, 202.
— stupéfiants, 371.
— irritants ou corrosifs, 148.
— narcotiques, 515.
— drastiques, 530.
— névrosthéniques, 528.
Polyamides, 564.
Polyamines, 564.
Polymères (corps), 408.
Polymorphisme, 12.
Polysulfures, 272.
Pommes de terre, 592.
Pompholix, 327.
Porcelaines, 358.
Potasse à la chaux, 288.
— à l'alcool, 289.
— caustique, 288.
Potassium, 286.
Poteries, 358.
Poudre à canon, 297.
— d'Algaroth, 220.
Pourpre de Cassius, 401.
Pouvoir musculaire, 667.
Pouzzolanes, 318.

Précipité per se, 83.
— blanc, 388, 389.
— rouge, 384.
Principe doux des huiles, 541.
Principes protéiques, 600.
Proportions définies, 13.
— multiples, 13.
Propylène iodé, 542.
Protéine, 601.
Protochlorure de mercure, 387.
— de phosphore, 195.
Protoiodure de fer, 348.
Protosulfate de fer, 345.
Ptyaline, 609.
Pus, 727.
Pyine, 727.
Pyocyamine, 728.
Pyrite de cuivre, 373.
— de fer, 347.
— — magnétique, 347.
— — blanche, 347.
— — jaune, 347.
Pyrolusite, 332.
Pyroxyle, 590.

Q.

Quercite, 538.
Quinidine, 526.
Quinine, 521.
Quinoïdine, 526.
Quinoléine, 523.
Quinquinas, 518.

R.

Radicaux, 58, 102, 416, 452,
— organométalliques, 456.
— organométalloïdiques, 457.
Réactif de Fehling, 690.
— de Schweitzer, 374, 591.
Recherche toxicologique de l'arsenic, 203.
— — — dans les eaux, 214.
— — du phosphore, 186.
— — du plomb, 372.

Recherche toxicologique du cuivre, 381.
— — de l'acide nitrique, 121.
— — — sulfurique, 148.
— — — chlorhydrique, 149.
— — — cyanhydrique, 250.
— — — oxalique, 553.
— — des sulfures, 301.
— — du nitre, 310.
— — de l'émétique, 560.
— — de l'ammoniaque, 105.
— — de la potasse et de la soude, 309.
— — du mercure, 393.
— — de l'antimoine, 212.
— — du cyanure de potassium, 308.
— — de l'eau de Javel, 310.
— — des solanées vireuses, 532.
— — des cantharides, 534.
— — du seigle ergoté, 536.
— — de la nicotine (procédé Stas), 502.
— — du sulfate de quinine, 525.
Recuit, 341.
Résines, 443.
Respiration, 39, 650.
— (mécanisme de la), 651.
— (théorie de la), 652.
— (travail de M. Scharling sur la), 653.
— — de MM. Andral et Gavarret sur la), 653.
— — de MM. Regnault et Reiset sur la), 656.
Rôle de l'amidon dans l'organisme, 595.
Rosaniline, 436.
Rouge d'Angleterre, 343.
Rubidium, 313.
Rubis, 356.
Rue, 535.

S.

Sabine, 535.
Saccharoses, 574.
Salicine, 578.
Salive, 608.
Salpêtre, 296.
Sang, 630.
— (sérum du), 633.

Sang (caillot du), 635.
— (globules du), 635.
— (gaz du), 638.
— artériel et veineux, 642.
— (analyse du), 643.
— (pathologie du), 645.
— (tableaux du), 631, 632, 640, 649, 650.
Sanguine, 343.
Saponification, 546.
Saphir, 356.
Sarcolemme, 713.
Sarcosine, 715.
Savon, 546.
Sécrétion cutanée, 701.
Seigle ergoté, 536.
Sel alembroth, 388.
— ammoniac, 311.
— de Sedlitz, 324.
— de Seignette, 557.
— d'oseille, 554.
Sels ammoniacaux, 311.
Sérosités, 704.
Silicium, 252.
Similor, 378.
Sinnamine, 469.
Safran de Mars apéritif, 343.
Safran des métaux, 217.
Smalt, 359.
Sodium, 286.
Solanine, 532.
Sophistication des farines, 595.
Sorbine, 569.
Soude caustique, 288.
Soufre, 122.
— doré d'antimoine, 219.
Sous-nitrate de bismuth, 365.
Spath d'Islande, 315.
Sperkise, 347.
Speiss, 359.
Sperme, 703.
Spinelles, 356.
Stannéthyle, 456.
Stéarine, 545.
Strontium, 313.

Strychnine, 527.
Stuc, 319.
Sublimé corrosif, 387.
— **doux**, 389.
Substance cérébrale, 719.
— **musculaire**, 712.
— **nerveuse**, 718.
Suc gastrique, 611.
— **intestinal**, 625.
— **pancréatique**, 624.
Sucre de gélatine, 488.
— **de lait**, 577.
— **ordinaire**, 574.
Sueur, 701.
Suif, 547.
Sulfocyanure d'allyle, 468.
Sulfure d'allyle, 468.
— **de carbone**, 239.
Sulfures métalliques, 270.
Synaptase, 472.
Systèmes cristallins, 7.
Système unitaire, 21.
— **dualistique**, 15.

T.

Tabac, 501.
Tableau des acides, 476.
— des alcaloïdes, 492.
— des alcools monoatomiques, 444.
— des aldéhydes, 470.
— des alcools polyatomiques, 538.
— des équivalents, 23.
— des homologues de l'acétylène, 424.
— — de l'éthylène, 431.
— — du formène, 428.
— — de la benzine, 434.
— — de l'essence de térébenthine, 439.
— métalloïdes, 256, 257.
— — métaux, 263.
— — des propriétés physiques des métaux, 264
— pour la recherche des acides, 284.
— — — des bases, 104, 105
— — types, 417.
Tannage, 580.

Tannin, 579.
Tartre, 555.
Taurine, 619.
Térébenthine, 438.
Terre de Sienne, 344.
Thallium, 313.
Théine, 534.
Théobromine, 535.
Théorie atomique, 25, 55, 258, 264, 419.
— unitaire, 21.
— de l'ammonium, 99.
— équivalents, 22.
— des substitutions, 415.
— des types, 415.
— de la respiration, 652.
Tissu musculaire, 713.
Tissus divers, 715.
Titrage d'un alcali, 293.
— d'un chlorure décolorant, 320.
— de l'acide cyanhydrique, 246.
du sucre, 577.
— dans l'urine, 690.
— dans le lait, 711.
Titrage d'une eau sulfureuse, 77.
— de la liqueur de Fehling, 711.
Tôle, 339.
Topaze, 356.
Tournesol, 14, 275.
Transsudations, 726.
Tréfilerie, 339.
Tréhalose, 569.
Trempe, 341.
Triéthylphosphine, 457.
Turbith minéral, 386.
Turbith nitreux, 385.
Types, 416.
Type acide chlorhydrique, 169, 418.
— ammoniaque, 102, 418.
— eau, 57, 417.
— hydrogène, 169, 417.
Transformation, dans le corps, des matières protéiques, 670.
— — — féculentes, 671.
— — — grasses, 676.
— — — minérales, 677.

U.

Upas antiar, 533.
Urates, 696.
Urée, 564.
— (dosage de l'), 694.
Urées composées, 566.
Urique (acide), 563, 695.
Urine, 677.
— (composition normale de l'), 678.
— (influence du régime sur l'), 679.
— (matières contenues dans l'), 680.
— (états pathologiques de l'), 685.
— diabétique (composition de l'), 685.
— sédiments urinaires, 687.
— calculs urinaires, 688.
— son essai, 689.
— (présence de la glucose dans l'), 690.
— (dosage de l'), 691.
— (dosage de l'albumine dans l'), 693.
— — de la bile dans l'), 693.
— — de l'urée dans l'), 694.
— (présence de l'acide urique dans l'), 695.
— — des urates dans l'), 696.
— (dosage des sels de l'), 696.
— dépôts urinaires, 696.
— calculs urinaires, 699.
— (tableau d'analyse de l'), 700.

V.

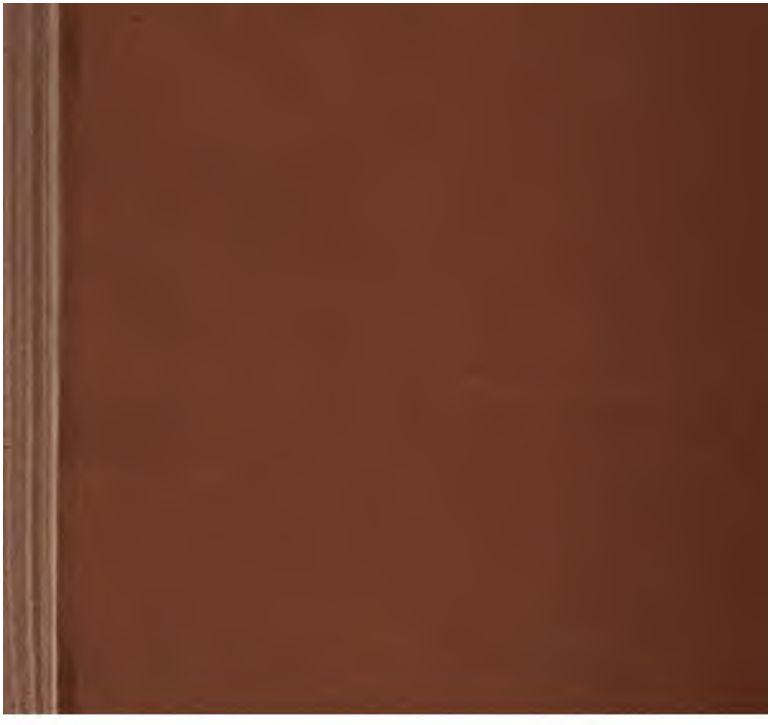
Ventilation, 91, 235.
Vératrine, 531.
Verdet, 486.
Vermillon, 387.
Verre, 358.
Vert-de-gris, 486.
— de Scheele, 376.
— minéral, 376
Viande, 712.
Vinaigre, 482.
— (falsification de l'), 485.
— reconnaître son altération, 485.

Vinaigre radical, 486.
Vins, 448.
Vitelline, 606.
Vitriol blanc, 328.
— bleu, 375.
— vert, 345.
— (huile de), 142.

X.

Xanthine, 678, 700.

Z.

Zinc, 326.
Zincage de fer, 327.
Zinc-éthyle, 457.
Zoamiline, 674.

FIN DE L'INDEX.